N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS VI)

par

M. Gérard JOYEZ

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse : EXCITATION ROTATIONNELLE RESONNANTE DE LA MOLECULE D'HYDROGENE PAR IMPACT ELECTRONIQUE

Soutenue le 6 Février 1975 devant la Commission d'examen

M. C. MAGNAN	Président
M. J. UEBERSFELD	Examinateurs
M. J-C. LEHMANN	
Mme F. FAYARD	
M. J. BAUDON	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS VI)

par

M. Gérard JOYEZ

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse : EXCITATION ROTATIONNELLE RESONNANTE DE LA MOLECULE D'HYDROGENE PAR IMPACT ELECTRONIQUE

Soutenue le 6 Février 1975 devant la Commission d'examen

M. C. MAGNAN	Président
M. J. UEBERSFELD	Examinateurs
M. J-C. LEHMANN	
Mme F. FAYARD	
M. J. BAUDON	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mon Père

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur C. MAGNAN, directeur du Laboratoire de Physique et d'Optique Corpusculaires, qui a bien voulu m'y accueillir, et dont les judicieux conseils et les constants encouragements se sont révélés fort utiles.

Il me fait plaisir de préciser que ce travail a été réalisé au sein d'une équipe dynamique et enthousiaste, sans le concours de laquelle il n'aurait pu trouver son terme. Qu'il me soit permis de remercier plus spécialement Jean REINHARDT, Jean MAZEAU et Alain HUETZ pour leurs critiques concernant la rédaction et le contenu scientifique de cet ouvrage, ainsi que Michel LANDAU qui, spontanément, s'est chargé des travaux de reproduction photographique.

Il est utile de souligner qu'une part importante de ce travail a été effectuée au sein de l'"Electron Scattering Group" (Schuster Laboratory, Manchester, Grande Bretagne) dirigé par le Dr F.H. READ. Je lui adresse ma profonde gratitude pour m'avoir invité et tiens à le remercier ainsi que le Dr J. COMER pour l'aide qu'ils m'ont procurée au cours de ce séjour.

Mes remerciements vont aussi aux personnes qui m'ont fourni une assistance technique, particulièrement à M. Maurice LEJARDS, agent technique principal, qui était chargé de la réalisation technique et de la maintenance des dispositifs expérimentaux, à Madame C. LE GUEN, qui a reproduit les différentes courbes et Mesdames R. BARDEAUX et C. ANGARD qui ont effectué avec promptitude la reproduction de cet ouvrage.

Enfin, je me dois de mentionner que notre équipe est aidée financièrement par le Centre National de la Recherche Scientifique (ERA n° 156) et que la "Royal Society" m'a fourni une bourse pour faciliter mon séjour à Manchester.

TABLE DES MATIERES

		Pages
REMERCIEMENTS		
INTRODUCTION		
CHAPITRE I	ASPECTS THEORIQUES	I 1
A	Problème général d'un processus collisionnel	
A1	La collision, processus individuel caractérisé par des nombres quantiques.	I 1
A2	Mécanismes des résonances	I 2
A3	Solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger	I 4
A4	Méthodes de calcul des états résonnants	I 5
A5	Propriétés de symétrie du problème de diffusion a) Nombres quantiques et symétrie b) Symétrie et dégénerescence c) Représentations irréductibles. d) Séparation des grandeurs géométriques des grandeurs physiques. e) Conclusion	I 8
B	Corrélation angulaire des électrons diffusés au cours d'un processus résonnant.	I 12
B1	Changement de représentation. Décomposition en ondes partielles. a) Cas atomique b) Cas moléculaire.	I 12
B2	Sélection des ondes partielles résonnantes	I 15
B3	Formulation générale de l'amplitude de diffusion a) Cas général b) Cas de la symétrie vibrationnelle et électronique seule. Durée de vie faible. c) Cas de la symétrie totale (vibrationnelle, vibrationnelle et électronique). Durée de vie faible	I 16
C	Conclusion	I 24
CHAPITRE II	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	II 1
A	Principe général d'une expérience de collision électronique	II 2
A1	Expérience de transmission	II 2
A2	Etude des sous produits de la collision	II 2
A3	Spectroscopie des électrons diffusés	II 3
A4	Techniques des Coïncidences	II 3
B	Mesure et sélection de l'énergie des électrons	
B1	Discrimination des électrons en leur faisant franchir une barrière de potentiel.	II 4
B2	Utilisation des propriétés dispersives et chromatiques des champs électriques et magnétiques	

.../...

		Pages
B3	Méthode du temps de Vol	II 4
B4	Sources quantiques	II 5
B5	Détecteurs sélectifs quantiques	II 5
C	Dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette étude	
C1	Principe général	II 5
C2	Différences de conception	II 6
C3	Conclusion	II 7
D	Résolution expérimentale. Aspect théorique.	II 7
D1	Définition de la Résolution a) Résolution sur des spectres b) Résolution sur une fonction d'excitation	II 7
D2	Expression du courant transmis par l'analyseur	II 8
D3	Calcul de la résolution a) Cas des spectres b) Cas des fonctions d'excitation	II 9
D4	Conclusion	II 10
E	Résolution Expérimentale. Limitations Pratiques	II 11
E1	Abérrations des systèmes chromatiques	II 11
E2	Champs perturbateurs	II 12
E3	Elargissement dû à l'agitation thermique de la cible	II 13
F	Conclusion	II 15

CHAPITRE III RESULTATS

A	Revue des connaissances antérieures à la présente étude	III 1
A1	Situation privilégiée de la molécule d'hydrogène	III 1
A2	Résonances observées dans l'excitation de la molécule d'hydrogène.	III 2
A3	Difficultés d'interprétation des résonances observées dans la zone 11-12,5 eV.	III 3
B	Résultats.	III 8
B1	Etude du niveau électronique fondamental X $^1\Sigma^+_g$ a) voie élastique b) excitation purement rotationnelle c) excitation vibrationnelle et rotationnelle	III 8
B2	Etude des états excités électroniquement	III 14

CHAPITRE IV INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

A	Séries observées dans cette étude	IV 1
B	Condition de séparation des niveaux rotationnels	IV 1
C	Régles de sélection des nombres quantiques rotationnels	IV 3

.../...

	Pages
D Discussion des résultats observés	IV 5
D1 Série "a"	IV 5
D2 Série "c"	IV 9
Conclusion	IV 13
E CONCLUSION	
REFERENCES	

I N T R O D U C T I O N

La physique des collisions a été stimulée principalement par l'extraordinaire effort financier, technique et théorique fourni en physique nucléaire dont l'intérêt évident réside dans la connaissance et la maitrise de l'énergie si précieuse en notre époque.

Alors que la course vers les très hautes énergies d'impact continue, il se développe un domaine des très faibles énergies mises en jeu au cours des processus collisionnels et qui entre dans le domaine de la physique atomique et moléculaire.

Lorsque le projectile utilisé est un des plus communs d'entre tous, ce qu'est sans nul doute l'électron, et qu'il sert de vecteur à l'analyse, cette technique s'appelle "spectroscopie par diffusion électronique" (en anglais "electron impact spectroscopy").

Ainsi est née une nouvelle spectroscopie, basée sur les interactions individuelles, permettant l'investigation aussi bien des éléments stables que des éléments instables. Pour ceux-ci, on distingue les états métastables (retour à la stabilité due à une perturbation) et les états transitoires dont le temps de vie peut être extrêmement faible (jusqu'à 10^{-15}s).

Les intérêts de l'utilisation de l'électron comme projectile sont nombreux. Les électrons libres existent de façon abondante dans la nature et sont à l'origine de nombreux phénomènes, dont il ne sera cité, pour mémoire, que la physique des étoiles , de la haute atmosphère, des plasmas et des lasers. D'autre part ces électrons ne sont pas discernables de ceux qui composent les atomes et molécules; outre qu'ils peuvent s'échanger avec l'un quelconque des électrons liés, ils subissent l'effet de la perturbation qu'ils créent et peuvent momentanément s'attacher à une cible pour former un édifice plus complexe, un ion négatif temporaire donnant lieu au phénomène de résonance dont il est question dans ce travail. Enfin la nature des interactions qui interviennent sont parfaitement connues et le problème théorique se réduit bien souvent à la recherche

d'approximations raffinées permettant la résolution d'un système d'équations très complexe.

On dispose heureusement de techniques de calcul éprouvée qui puisent d'ailleurs fréquemment leur origine en physique nucléaire. L'une de ces techniques, utilisant les propriétés fondamentales des symétries, permet d'avoir des renseignements de nature géométrique sur la structure atomique et moléculaire. Ce point particulier est abordé dans le chapître I du présent travail, après la présentation formelle du problème théorique de la collision électronique.

Les efforts techniques produits pour la réalisation de telles expériences sont encore en pleine progression. Après l'apparition de sources intenses d'électrons, de taille réduite et de parfaite stabilité, de l'ultra-vide, des techniques de détection d'électron individuel de traitement des informations statistiques, il reste deux domaines en plein développement dont l'état actuel et les tendances seront traités dans le chapître II. Il s'agit, d'une part de l'amélioration du pouvoir de résolution des expériences de spectroscopie par diffusion électronique et d'autre part, la maîtrise des faisceaux de très faible énergie.

Une illustration de ce qui peut être fait actuellement et qui correspond aux meilleures performances, sera fourni dans le chapître III où seront présentés les résultats que nous avons obtenus sur la molécule d'hydrogène.

A l'aide de ces résultats, une interprétation nouvelle du spectre de l'ion négatif temporaire a été proposée, qui simplifie et unifie les résultats antérieurs et résoud de nombreux points obscurs.

L'aspect original de ces résultats réside dans l'observation, pour la première fois, de niveaux de rotation discrets de cet ion négatif. Utilisant les propriétés de symétrie, des règles de sélection sont établies pour la création de ces niveaux de rotation qui généralisées à d'autres ions négatifs, permettent d'établir leur symétrie sans ambiguité.

CHAPITRE I

ASPECTS THEORIQUES

ASPECTS THEORIQUES

Le présent travail, essentiellement expérimental, n'a pas la prétention de traiter exhaustivement le problème théorique d'un quelconque processus collisionnel.

Le formalisme y sera donc présenté succinctement, tout en exposant les principaux schémas directeurs qui permettent de traiter les résonances au cours de la diffusion électronique par des atomes ou des molécules. Toutefois, un effort est fait pour présenter dans le détail le problème de la symétrie du processus collisionnel, car les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude ont conduit à l'étude la théorie de la corrélation angulaire établie précédemment par Read (1968), Andrick et Read (1971), Read et Andrick (1971).

A) Problème général d'un processus collisionnel.

A1. La collision, processus individuel caractérisé par des nombres quantiques.

L'interaction d'un électron avec un atome cible (ou molécule-cible) est classée dans les interactions individuelles, bien que la cible soit composée de plusieurs particules, dont beaucoup sont identiques au projectile, car, en fait, cette propriété est liée à la possibilité d'imposer des conditions aux limites où il n'y a pas d'interaction.

La majeure partie du problème se réduit à l'interaction de cet électron avec une cible possédant une propre structure interne qui peut d'ailleurs être modifiée au cours de la collision. Cette structure interne est caractérisée par des propriétés de symétrie et des nombres quantiques.

De même le système ^{total} cible + électron possède des propriétés de symétrie et des nombres quantiques qui lui sont propres, mais ces derniers présentent en général un nombre infini de possibilités (appelées voies de la collision) ne serait-ce qu'à cause du moment angulaire de l'électron incident (lié au paramètre d'impact) dont le nombre quantique peut prendre toutes les valeurs possibles. Toutefois lorsque l'électron incident est piégé par la cible (état résonnant) ces nombres sont alors parfaitement définis et il devient intéressant de les connaître. Ils

peuvent être déduits des mesures effectuées et on peut alors établir des règles de sélections ou des corrélations. Ainsi en plus de l'énergie d'un état résonnant, il est possible de connaitre son moment angulaire orbital, son moment de spin et sa parité.

A 2. Mécanismes des Résonances.

Le mécanisme de piégeage de l'électron par la cible peut être de nature diverse ce qui permet de classer les différents types des résonances observées, qui se traduisent toujours par des altérations de la section efficace de collision autour d'une énergie donnée, appelée énergie de résonance.

Ce qui est commun à tous ces types est le mécanisme énergétique: l'énergie initiale de l'électron incident est son énergie cinétique. Au fur et à mesure que l'électron s'approche de la cible, son énergie cinétique se modifie et, par exemple, augmente si la cible présente un potentiel attractif. Une résonance est toujours la manifestation d'un transfert momentané de cette énergie à la cible, de telle façon que l'électron ne puisse plus sortir du puits de potentiel dans lequel il se trouve.

Les résonances de type "shape" * surviennent quand l'électron incident ayant polarisé la cible sous l'effet de son propre champ électrique voit la partie angulaire de son énergie s'accroître rapidement quand il s'approche de la cible. Il se peut alors que la partie radiale de son énergie, qui lui permet de s'en éloigner, ne soit plus suffisante et qu'il reste piégé un court instant dans son voisinage. Il ne s'échappe alors qu'en traversant par effet tunnel la barrière de potentiel qui le retient.

Le nuage électronique de la cible (ou coeur) est donc seulement déformé par rapport à son état initial, et sa description quantique en est relativement voisine; elle n'en diffère que par les termes de polarisation.

Les processus de formation et de destruction de l'état résonnant sont donc essentiellement monoélectroniques, dans le sens où seul l'électron incident voit ses conditions énergétiques modifiées. De telles résonances sont vues dans les processus de diffusion où l'état électronique final est identique à son état initial.

---

* Il n'existe pas de traduction consacrée en français, l'expression résonance de forme n'étant pas usitée.

Les résonances à "coeur excité" se classent en deux catégories que nous distinguerons par la suite, mais elles possèdent en commun le fait qu'il y a une lacune dans le nuage électronique de l'ion négatif, l'énergie cinétique de l'électron ayant été utilisée pour exciter un électron du cortège électronique de la cible (d'où le terme coeur excité). Ce coeur diffère donc sensiblement de l'état initial et ne peut plus être décrit par les mêmes nombres quantiques. Cependant sa description est généralement voisine de celle d'un état excité de la cible; cet état est alors nommé l'état parent de la résonance. Le processus de formation d'une telle résonance n'est plus monoélectronique puisqu'il met en jeu au moins deux électrons.

Deux cas se présentent suivant que l'énergie initiale de l'électron est inférieure ou supérieure à l'énergie d'excitation de l'état parent.

Résonances de Fesbach

Si cette énergie initiale lui est inférieure, l'électron incident ne peut exciter la cible que parce qu'il est dans un puits de potentiel; son énergie s'accroit et devient suffisante pour exciter le "coeur"; alors l'électron incident reste piégé dans le puits de potentiel. Il n'en sort que si le coeur restitue tout ou partie de l'énergie accumulée. En tout état de cause, l'état parent ne pouvant pas être excité, seuls les états d'énergie inférieure sont des voies de sortie de la résonance. Ceci entraîne le réarrangement électronique du coeur, la destruction de l'état résonnant met en jeu deux électrons et requiert en général un temps relativement important par rapport aux temps usuels des collisions.

Résonances "shape" à coeur excité

Si l'énergie initiale de l'électron est supérieure à celle de l'état parent l'électron n'est plus piégé dans le puits de potentiel. Dans ce cas il y a excitation directe (non résonnante) de la cible sauf s'il se produit un mécanisme semblable à celui des résonnances "shape". Il est alors très probable que l'électron laisse la cible dans l'état excité, le processus de

destruction est donc monoélectronique et requiert en général un temps caractéristique plus court que précédent.

Ces états résonnants pourraient en principe être observés si on envoyait des électrons sur l'atome cible excité dans son état parent ; le processus ne différerait en rien du processus "shape".

Résonances moléculaires

Dans le cas des résonances obtenues au cours de collision électron-molécule, il s'ajoute la possibilité de stocker de l'énergie de l'électron incident dans le mouvement des noyaux de l'ion négatif moléculaire (vibrations et rotations), le processus électronique étant très peu différent des précédents qui ont été expliqués ci-dessus.

A3- Solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger

En principe la collision est un phénomène dépendant du temps et c'est l'équation de Schrödinger dépendante du temps qui devrait être résolue, l'électron devant être représenté par un paquet d'ondes se déplaçant dans l'espace physique. Mais la propriété fondamentale de superposition des solutions de l'équation de Schrödinger nous permet de ne chercher la solution que pour des ondes planes, d'énergies parfaitement déterminées E et de vecteurs d'onde $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, s'étendant dans tout l'espace. Ceci revient à rechercher des solutions stationnaires à partir d'une équation indépendante du temps :

$$H\,\Psi(E_o) = E_o\,\Psi(E_o) \qquad (1)$$

où H est l'Hamiltonien, $\Psi(E_o)$ la fonction d'onde, et E_o l'énergie du système total.

La solution de l'équation (1) n'est connue que si l'on impose des conditions aux limites; les solutions stationnaires doivent donc décrire une onde incidente et une onde diffusée dès que l'on s'éloigne infiniment de la cible. Ces ondes sont d'ailleurs décomposées sur les différentes voies de la collision, et chacune d'entre elles possède un déphasage η_ℓ qui lui est propre. Ce déphasage suffit pour déterminer la section efficace de la collision (Massey et Burhop).

Une autre condition est donnée en imposant à la fonction Ψ d'être finie en tout point de l'espace en particulier pour $r = o$.

Ces solutions stationnaires décrivent aussi le phénomène de résonance; malheureusement, il n'est pas possible d'obtenir les

solutions exactes de l'équation (1), même dans le cas de la diffusion d'un électron par la cible la plus simple, en l'occurence l'atome d'hydrogène, composée d'un proton et d'un électron.

A4. Méthodes de calcul des états résonnants

On peut classer ces méthodes suivant trois types :

- celles qui résolvent globalement le problème de diffusion
- celles qui recherchent un état lié non stationnaire de l'ion négatif (autoionisation de l'ion négatif)
- celles qui recherchent l'interaction entre l'état lié de l'ion négatif et un état du continuum

a) On peut résoudre l'équation (1) à l'aide de diverses approximations que nous ne discuterons pas ici. Alors on obtient la dépendance vis à vis de l'énergie incidente des différentes phases η_ℓ ou, ce qui est formellement équivalent la matrice de diffusion S. Les résonances provoquent des variations rapides de π radians d'une phase particulière, ou encore un pôle dans la matrice de diffusion.

Burke et collaborateurs ont utilisé la technique du couplage serré (close coupling) qui consiste à ne retenir, parmi le système d'équations couplées que l'on peut déduire de (1) projetée sur les différentes voies de la collision, que les équations correspondant aux voies prépondérantes. Leurs résultats prédisent les résonances observées dans la diffusion par l'atome d'hydrogène (Burke et al 63) et par l'atome d'Hélium (Burke et al 69) en accord avec les observations expérimentales (Ehrhardt et al 67 et 68).

De même, Nesbet en utilisant le principe variationnel de Kohn appliqué au formalisme de la matrice M a pu obtenir une description correcte de la diffusion sur l'hélium (Nesbet et Oberoi 1972).

Toutefois ces méthodes nécessitent d'énormes calculs sur ordinateur, dépendent étroitement des approximations faites (Nicolaides 71) et ne décrivent pas le processus physique de la formation de l'ion négatif. En particulier, certaines d'entre elles donnent lieu à des déphasages de π ou des pôles de S qui ne peuvent être interprétée par des ions négatifs temporaires (pseudo résonances non physiques).

b) La seconde méthode découle directement de la théorie de Kapur et Peierls (38) traitant des états liés non stationnaires, donc affectés d'une énergie complexe $W = E - i\Gamma$, la partie imaginaire indiquant l'amortissement de cet état avec le temps. On cherche alors les solutions de l'équation de Schrödinger, qui décrivent l'état autoionisant de l'ion négatif dans une région limitée de l'espace ($r \leq r_c$) en dehors de laquelle l'interaction entre l'électron et la cible est nulle. Avec les conditions exprimées en r_c de façon à ce qu'il n'y ait pas d'onde entrante, des solutions radiales $F_n(r) = \frac{1}{r}\phi_n(r)$ sont obtenues :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\partial}{\partial r^2} + W_n - V(r)\right]\phi_n = 0 \qquad (2)$$

où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h constante de Planck, m_e masse de l'électron et V (r)potentiel d'interaction.

avec $\frac{\partial \phi_n}{\partial r} - ik\phi_n = 0$ pour $r = r_c$

et $\phi_n = 0$ pour $r = 0$

On obtient un spectre discret de valeurs propres W_n correspondant aux état possibles de l'ion négatif temporaire.

Cette méthode est applicable à n'importe quel type de résonance, "shape" ou coeur excité", mais toutefois elle dépend des fonctions d'onde approximatives que l'on retient et peut alors dépendre du rayon d'interaction choisi, alors qu'en toute rigueur, à la limite, elle ne le devrait pas.

c) La troisième technique est encore appelée interaction de configuration, le formalisme le plus élégant ayant été présenté par Fesbach (62) utilisant la théorie des projecteurs, qui permettent de décrire le phénomène de diffusion dans deux sous espaces vectoriels orthogonaux sous tendus par des solutions stationnaire de l'Hamiltonien répondant à des conditions aux limites différentes. Soit en effet l'équation $H\Psi = E\Psi$ (1).

Ψ n'est connue que si l'on détermine les conditions aux limites. On recherche en général des solutions Φ qui décrivent

une onde plane incidente et une onde diffusée, donc correspondant à un spectre continu des valeurs de E, soit :

$$H \phi (E) = E \phi (E)$$

Mais on peut rechercher des solutions liées χ_n de l'Hamiltonien dont l'amplitude tendra vers zéro quand un des électrons tendra vers l'infini. On montre aisément que le spectre des valeurs propres ε_n est alors discret.

Lorsque $E = \epsilon_n$ la fonction

$$\Psi = \lambda \phi (E_n) + \mu \chi_n$$

est la solution générale de l'équation aux valeurs propres (1) avec des conditions aux limites d'ondes progressives.

On peut donc utiliser un projecteur P ($P^2 = P$) qui, appliqué à $\bar{\Psi}$, sélectionne les fonctions non liées et tel que l'opérateur $Q = 1 - P$ projettera Ψ sur des solutions liées. On peut chercher alors les solutions discrètes d'une équation souvent plus simple

$$Q H Q \chi_n = \epsilon_n \chi_n \qquad (5)$$

La probabilité de transition entre cet état lié et la fonction correspondante du continuum s'exprime simplement par

$$|\langle \phi | H | \chi_n \rangle|^2 = |\langle \phi | P H Q | \chi_n \rangle|^2 \qquad (6)$$

PHQ étant l'opérateur d'interaction qui permet de passer de l'état lié à l'état non lié. Ce terme (6) permet de connaître la durée de vie de l'état composé, alors que la solution de (5) permet d'en connaître l'énergie.

Toutefois il reste une indétermination sur le choix de l'opérateur P puisqu'aussi bien les fonctions ϕ de (1) ou Ψ de (4) sont des fonctions d'ondes avec un comportement d'ondes sortantes. Toutefois P est plus facile à construire que Q car on utilise simplement les fonctions d'onde de la cible correspondantes aux voies ouvertes. Les valeurs théoriques de l'énergie et de la durée de vie dépendent de ce choix (ou plus précisément des troncatures faites sur ces projecteurs car on ne peut les utiliser dans leur totalité).

Ce formalisme, tout comme celui présenté par Fano (1961) conduit directement au profil asymétrique caractéristique des résonances, dû à l'interférence entre la diffusion directe et la diffusion résonnante (Profil de Beutler-Fano). Les résonances apparaissent sous forme de pics symétriques quand la diffusion directe est nulle.

A 5. Propriétés de symétrie du Problème de diffusion.

a) nombres quantiques et symétrie.

Les nombres quantiques qui définissent la voie (ou les voies) de la collision sont obtenus à partir des propriétés de commutation de l'Hamiltonien du système. Pour connaître la nature de ces nombres quantiques on est donc amené à rechercher la transformation du système qui laisse l'Hamiltonien invariant.

Le cas le plus connu est le cas de l'invariance de l'Hamiltonien d'un système isolé sous l'effet de rotation autour d'un axe, donnant lieu aux nombres quantiques J et M :

$$[H, J^2] = 0 \quad \Rightarrow \quad J^2 \phi = J(J+1)\phi$$
$$[H, J_z] = 0 \quad \Rightarrow \quad J_z \phi = M \phi$$

Ces transformations, qui peuvent être caractérisées par des opérateurs agissant sur les fonctions d'onde du système, forment un groupe (Schonland) et on voit que l'on est tout naturellement conduit à utiliser des éléments de raisonnement approprié à la théorie des groupes.

Dans le cas de l'atome isolé, ce groupe est le groupe entier des rotations ou groupe sphérique; dans celui des molécules c'est un groupe de symétrie plus ou moins élevée.

Les opérateurs sont d'ailleurs eux-mêmes regroupés en classes à l'intérieur d'un même groupe, chacune de ces classes étant caractéristique d'une propriété géométrique du système.

b) Symétrie et dégénérescence.

Bien qu'un opérateur " O " laisse l'Hamiltonien invariant, en général, il modifie une fonction propre de cet Hamiltonien en une autre fonction propre qui ne lui est pas proportionnelle, c'est à dire si $[H, O] = 0$ $\quad H\Psi = E\Psi$
alors $O\Psi = \Psi'$ avec $H\Psi' = E\Psi'$
mais en général quels que soient λ et μ , $\lambda\Psi + \mu\Psi' \neq 0$
Ψ et Ψ' sont donc deux fonctions propres linéairement indépendante ayant la même valeur propre. La symétrie d'un système et la dégénérescence d'un de ces niveaux d'énergie sont étroitement correlées. Introduire une perturbation dans un Hamiltonien revient à réduire la symétrie du système et à lever la dégénérescence des niveaux (partiellement ou totalement).

Par exemple pour le système isolé la symétrie est sphérique et les $2J+1$ valeurs possibles pour M conduisent à la même énergie; si on impose un champ magnétique extérieur alors la symétrie globale est une symétrie de révolution axiale et la dégénérescence des $2J+1$ sous niveaux est levée.

c) Représentations irréductibles.

Soient ϕ_n les fonctions formant une base dans un espace vectoriel.

Un opérateur O appartenant au groupe de symétrie du système est (comme tout opérateur) représenté dans cette base par une matrice Ω dont les éléments peuvent être calculés

$$\Omega_{mn} = \langle \phi_m | \Omega | \phi_n \rangle$$

La relation ci-dessus indique que l'action de l'opérateur O sur la fonction $|\phi_n\rangle$ est de fournir un vecteur transformé $\Omega|\phi_n\rangle$ dont la projection sur ϕ_m est Ω_{mn} L'action d'un tel opérateur est donc de transformer linéairement les uns dans les autres les vecteurs de la base ϕ_n. La matrice Ω dépend de toute évidence de la base ϕ_n qui a été choisie, et n'est qu'une représentation de l'opérateur O.

Pour certaines représentations, il se peut que certaines des fonctions de base ϕ_n ne se transforment qu'entre elles sous l'effet de tous les opérateurs du groupe de symétrie et ne donnent jamais de contributions sur les autres fonctions de base. Ces représentations sont dites réduites et on a isolé un sous espace vectoriel qui correspond à un certain type de symétrie du système physique. Le problème de la réduction d'une représentation est un problème souvent difficile qui est abondamment traité dans les manuels de théorie des groupes (Schonland, Heine).

Lorsque la représentation a été réduite au maximum les représentations obtenues sont appelées représentations irréductibles (RI) et dont chacune est caractéristique des propriétés de symétrie de certaines grandeurs physiques du système.

En particulier aux fonctions propres de l'Hamiltonien du système correspond une représentation irréductible de ces opérateurs de symétrie (Schonland p 142)

d) Séparation des grandeurs géométriques des grandeurs physiques.

Il existe un théorème important qui permet d'isoler les propriétés purement géométriques de l'opérateur d'interaction entre les états initiaux et finaux. C'est le théorème de Wigner

Eckart qui s'applique dans les représentations irréductibles. (Rose) . La partie purement géométrique donne alors les règles de sélection permettant ou non la transition entre deux états, les intensités relatives et des dépendances angulaires. C'est un fait une généralisation de la conservation du moment angulaire d'un système isolé.

Dans les groupes ponctuels moléculaires le même type de théorème (Griffith) s'applique et on peut donc s'attendre à pouvoir déduire le comportement angulaire des électrons diffusés sans pour cela avoir besoin de préciser quel est la nature exacte de l'opérateur d'interaction. Il suffit de connaître les propriétés de symétrie des états entre lesquels s'effectue la transition. Toutefois il est à remarquer que si plusieurs phénomènes différents se superposent alors leurs rapports dépendent de l'opérateur d'interaction et on ne peut plus rien dire sur le comportement angulaire des électrons diffusés.

Par contre dans le cas privilégié d'une résonance les nombres quantiques sont parfaitement déterminés et on peut, si le phénomène est pur (pas de diffusion directe, ou pas d'autres résonances), déduire le comportement angulaire des électrons diffusés.

Ceci est très important pour l'interprétation des résultats expérimentaux car réciproquement, d'un comportement angulaire observé, on peut déduire la symétrie de l'ion négatif résonnant.

e) Conclusion

En résumé pour trouver le comportement angulaire des électrons diffusés, il faudra choisir une représentation adéquate du groupe de symétrie de la molécule, appliquer le théorème de Wigner Eckart pour les groupes ponctuels, en déduire les règles de sélection et les comportementsangulaires des électrons diffusés.

Le choix de la représentation du groupe de symétrie de la molécule est grandement facilité par l'approximation qui consiste à découpler dans la fonction d'onde totale les trois fonctions correspondant respectivement à la fonction d'onde du nuage

électronique $\varphi_e(r,R)$ de la vibration des noyaux par rapport à leur position d'équilibre $\chi_n(R)$ et enfin de la rotation de la molécule dans l'espace $\phi(\hat{R})$. Une fonction d'onde de la molécule est donc représentée par un produit du type

$$\Psi = \phi(\hat{R})\,\chi_n(\vec{R})\,\varphi_e(\vec{r},\vec{R})$$

où $\hat{R}$ indique la direction de la molécule dans l'espace, $\vec{R}$ l'ensemble des vecteurs positions des noyaux, $\vec{r}$ l'ensemble des vecteurs positions des électrons. On peut quelque fois, se contenter de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons (approximation de Born-Oppenheimer) ou découpler simplement la partie rotationnelle de la prtie vibrationnelle et électronique.

A partir de ces principes, Read (68) a établi la théorie de la corrélation angulaire pour la partie purement électronique, puis Andrick et Read (71) ont établi cette théorie pour la partie vibrationnelle et électronique (vibronique) et enfin pour la fonction d'onde totale (soit encore rovibronique) (Read et Andrick (71).

Ces théories sont présentées en détail dans le chapitre suivant, après en avoir présenté de façon très imagée le principe du calcul.

B) Corrélation angulaire des électrons diffusés au cours d'un processus résonnant.

B 1. Changement de représentation: Décomposition en ondes partielles.

a) cas atomique.

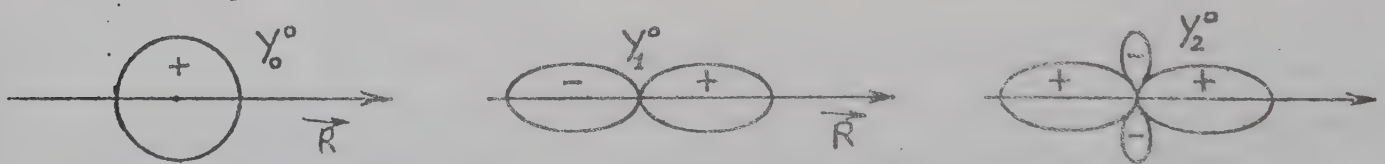
Pour la diffusion d'un électron par un atome, la symétrie du problème de collision est simple, car l'axe de quantification est nécessairement la direction incidente puisque l'espace possède une symétrie sphérique vis à vis de l'atome en l'absence de toute perturbation extérieure. La symétrie résultante du système électron-atome est alors une symétrie de révolution, la meilleure représentation est obtenue en décomposant l'onde plane sur les harmoniques sphériques Y_ℓ^m :

$$e^{i\vec{k}.\vec{r}} = \sum_\ell i^\ell \sqrt{4\pi(2\ell+1)}\, j_\ell(kr)\, Y_\ell^0(\theta,\varphi) \quad (1)$$

où j_ℓ (kr) est une fonction de Bessel sphérique, ℓ le moment angulaire associé à Y_ℓ^m . A cause de cette symétrie de révolution, ce développement ne comprend que des Y_ℓ^0.

L'équation de Schrödinger offre deux propriétés importantes : la séparation de la partie angulaire de la partie radiale et la superposition de ses solutions. Ceci permet de chercher les solutions pour chacune des ondes partielles Y_ℓ^0 séparement

Les harmoniques sphériques les plus simples sont figurées par les schémas suivants :



(avec une symétrie de révolution autour de $\vec{k}$)

Si l'une de ces ondes participe seule au processus de diffusion purement résonnante, le comportement angulaire des électrons diffusés sera caractéristique de cette onde autour de l'axe de quantification du système et permet de remonter à la symétrie de l'ion négatif.

b) Cas moléculaire.

Pour une molécule, les axes internucléaires imposent des orientations internes, et la symétrie n'est plus une symétrie de révolution. Il faut donc chercher une représentation adéquate de l'onde plane incidente dans le groupe ponctuel de symétrie de la molécule.

Ceci est encore relativement simple pour les molécules diatomiques car leur fonction d'onde électronique (et donc vibrationnelle et électronique, car la vibration d'une molécule diatomique n'intervient pas dans cette symétrie) peuvent être représentées sur une base d'harmoniques sphériques Y_ℓ^m

Par exemple un ion négatif moléculaire est obtenu à partir de l'état initial en lui ajoutant une orbitale moléculaire de symétrie π_g 2p d'allure suivante (il s'agit d'une molécule linéaire symétrique)

axe internucléaire

Or dans la décomposition de l'onde plane (Rose p 81) en un point $\vec{r}$ de l'espace faisant un angle θ_r, φ_r avec l'axe internucléaire

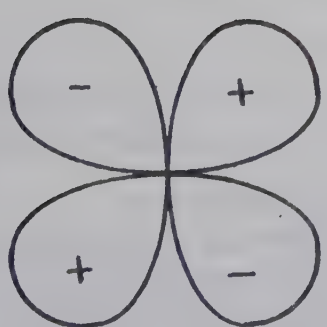
$$e^{i\vec{k}.\vec{r}} = 4\pi \sum_\ell i^\ell j_\ell(kr) \sum_m (-)^m Y_\ell^m(\theta_r,\varphi_r)\, Y_\ell^{-m}(\theta_k,\varphi_k) \quad (2.$$

les θ_k, φ_k représentant la direction de l'électron incident par rapport à l'axe internucléaire, $Y_\ell^{-m}(\theta_k,\varphi_k)$ peut être considéré comme un coefficient $A_{\ell m}(\vec{k},\vec{r})$ dans le développement suivant

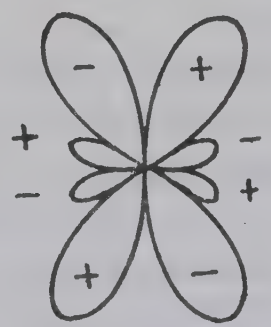
$$e^{i\vec{k}.\vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell,m} A_{\ell m}\, Y_\ell^m(\theta_r,\varphi_r) \qquad (3)$$

Les ondes suivantes, représentées pour $\varphi = o$:

$y_2^1 = -y_2^{-1}$



$y_4^1 = -y_4^{-1}$



peuvent participer à la composition d'une orbitale moléculaire $\pi_g 2p$. On voit que pour passer de l'état initial à l'état résonnant, la détermination de l et de m suivent les règles de construction bien connues de la spectroscopie moléculaire.

Une remarque immédiate s'impose : pour former l'état moléculaire résonnant, il y a des directions privilégiées de l'électron incident ce qui n'était pas le cas dans la résonance atomique.

Autrement dit, la formation de l'ion résonnant ne sera fortement probable que pour certaines orientations de la molécule dans l'espace, le faisceau d'électron étant fixe.

A ce point, on peut souligner que si on cherche à exprimer les $Y_\ell^0(\vec{k})$ de l'expression (1) repérées dans le laboratoire en fonction des $Y_\ell^m(\vec{z})$ repérées dans le référentiel de la molécule, il faut faire agir sur ces dernières un opérateur de rotation, faisant passer de la molécule au laboratoire, ce qui est donné par la formule (cf Messiah p. 923 (76))

$$Y_\ell^0(\vec{k}) = \sum_m D^\ell_{m0}(\vec{z} \to \vec{k})\, Y_\ell^m(\vec{z}) \qquad (4)$$

où $D^\ell(\vec{z} \to \vec{k})$ est la matrice de rotation qui fait passer de la molécule au laboratoire. Si on tient compte du fait que (Messiah p 923 (80a))

$$D^\ell_{m0}(\alpha\beta\gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}}\; Y_\ell^{m\,*}(\beta\alpha)$$

où α , β, γ sont les angles d'Euler de la rotation, on remarque que la relation (2) est obtenue en transformant (1) sous l'effet d'une rotation, ce qui revient à choisir une représentation mieux appropriée.

L'orientation de la molécule dans l'espace joue donc un rôle important au cours de la formation de l'ion négatif ; il en est bien sûr de même lors de sa décomposition: la distribution angulaire des électrons diffusés dépend aussi bien de la voie d'entrée que de la voie de sortie de la résonance.

Un cas particulier intéressant apparaît quand la symétrie de l'état résonnant est identique soit à l'état final soit à l'état initial car alors l'onde partielle isotrope Y_0^0 est essentiellement mise en jeu, soit à la destruction, soit à la formation de l'ion négatif.

Dans le premier cas, la molécule diffuse l'électron de façon isotrope et ceci quelle que soit son orientation, alors que dans le second cas, quoiqu'elle éjecte les électrons dans des directions privilégiées par rapport à son axe internucléaire, celui-ci étant orienté n'importe comment au cours de la formation (pas d'orientation privilégiée), l'effet global observé correspond encore à une distribution isotrope.

B 2) Sélection des ondes partielles résonnantes.

Dans le paragraphe précédent, on a vu que l'onde plane était successivement décomposée, au fur et à mesure que le degré de symétrie diminuait, sur des bases possédant la symétrie de la cible. De même, dans le cas d'une symétrie quelconque, l'onde plane est décomposée sur des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule.

Considérons un processus résonnant schématisé comme suit

$$\underset{\ell_1 m_1}{e} + \underset{a_1 \alpha_1}{M} \rightarrow \underset{b\,\beta}{M^{(*)-}} \rightarrow \underset{a_2 \alpha_2}{M^{(*)}} + \underset{\ell_2 m_2}{e} \qquad (6)$$

où a_1 , b , a_2 désignent une représentation irréductible de la symétrie de la molécule respectivement dans l'état initial, résonnant et final, α_1, β, α_2 sont les composantes de ces représentations si elles sont dégénérées.

L'onde plane, représentée dans le référentiel de la molécule est décomposée sur une série de couples (l, m) à l'entrée et à la sortie. On cherche, comme précédemment, la décomposition de la fonction d'onde $|l,m>$ de l'électron sur les représentations irréductibles $|d,\delta>$ de la molécule, ce qui donne alors (Altmann et Bradley 1962)

$$|\ell,m> = \sum_{d\delta} E(d\delta, \ell m)\,|d,\delta> \qquad (7)$$

Parmi tous ces $|d,\delta>$, seuls certains d'entre eux participent effectivement à la résonance, $|a_1,\alpha_1>|d,\delta>$ soit encore :

$$|b\beta> = \sum_{d\delta} \sqrt{\lambda(b)}\; V\begin{pmatrix} d & a_1 & b \\ \delta & \alpha_1 & \beta \end{pmatrix} |a_1,\alpha_1>|d,\delta> \qquad (8)$$

où le coefficient $V\begin{pmatrix} d & a_1 & b \\ \delta & \alpha_1 & \beta \end{pmatrix}$ (Griffith) joue un rôle semblable pour les groupes ponctuels moléculaires que le symbole 3j pour le groupe complet des rotations. Si ce coefficient est nul, l'onde $|d,\delta>$ ne participe pas à la réaction.

En fait, en général il n'y a qu'un faible nombre de d possibles; en particulier pour les molécules diatomiques seul le cas de réaction résonnante $a_1 = \pi$ et $b = \Delta$ voit apparaître deux valeurs de d (π ou ϕ, Herzberg III p 572), tous les autres cas ne présentent qu'une possibilité ou aucune. Comme le montre l'inverse du développement (7), il est toutefois possible qu'il y ait plusieurs valeurs de l pour le couple (l, m) pour chaque d ainsi déterminé (voir l'exemple donné en p. I 13).

Ceci est assez gênant car alors la distribution angulaire des électrons diffusés de façon résonnante ne peut plus être déterminée exactement, compte tenu de la remarque sur le théorème de Wigner Eckart faite p. I 10 On peut seulement tenter d'ajuster certains paramètres afin de reproduire une dépendance expérimentale observée. Toutefois physiquement, il y a de bonnes raisons de penser qu'un nombre quantique l petit aura plus d'importance qu'un grand, ne serait-ce qu'à cause du paramètre d'impact qu'on lui attribue dans une image classique. Si un seul l peut être attribué pour le processus, alors la distribution angulaire peut être déterminée et si on doit ajouter une faible contribution des ondes de l supérieur, de faibles écarts à cette distribution seront observées.

B 3) Formulation générale de l'amplitude de diffusion.

a) cas général.

D'après le principe de séparation de la partie purement géométrique de la partie interaction, un élément de transition entre l'état initial $|a_1\ \alpha_1\rangle$ et l'état résonnant $|b\ \beta\rangle$ faisant intervenir l'onde $d_1\ \delta_1\ (l_1\ m_1)$ sera décomposé en

$$\langle b\beta | H_1 | a_1\alpha_1 d_1\delta_1 \rangle = \langle b \| d_1(l_1 m_1) \| a_1 \rangle \, V\begin{pmatrix} d_1 a_1 b \\ \delta_1 \alpha_1 \beta \end{pmatrix} \quad (9)$$

où H_1 est l'opérateur d'interaction (cf p I 7) possédant les propriétés de symétrie du groupe ponctuel de la molécule, et où l'élément de matrice réduit $\langle b \| d_1(l_1 m_1) \| a_1 \rangle$ ne dépend pas de $\alpha_1, \delta_1, \beta$.

Pour un électron arrivant dans la direction $\vec{k}_1$, il est alors facile d'établir l'amplitude de transition correspondante en introduisant les relations (7), (4) et (1).

$$\beta | H_1 | a_1 \alpha_1 \vec{k}_1 \rangle = \sum_{l_1 m_1 d_1 \delta_1} E(d_1 \delta_1 l_1 m_1)\, V\begin{pmatrix} d_1 a_1 b \\ \delta_1 \alpha_1 \beta \end{pmatrix} \langle b \| d_1 \| a_1 \rangle (2l+1)^{1/2} D^{l_1}_{m_0}(\vec{Z} \to \vec{k}_1) \quad (10)$$

On établit un élément analogue pour la décomposition de l'état résonnant éjectant un électron dans la direction $\vec{k}_2$ et laissant la molécule dans un état de symétrie a_2 sous l'effet de l'Hamiltonien H_2. L'amplitude de transition résultante est alors donnée par

$$\langle b\beta | H_1 | a_1\alpha_1 \vec{k}_1 \rangle \langle a_2\alpha_2 \vec{k}_2 | H_2 | b\beta \rangle \qquad (11)$$

En toute généralité il faut sommer sur tous les $b\beta$ qui sont des valeurs non observées et dont les amplitudes interfèrent de façon cohérente.

Soit $f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{z})$ l'amplitude de probabilité pour qu'un électron venant dans la direction $\vec{k}_1$, parte dans la direction $\vec{k}_2$, alors que la molécule est initialement orientée suivant $\vec{z}$:

$$f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{z}) = \sum_{b\beta} \langle b\beta | H_1 | a_1\alpha_1 \vec{k}_1 \rangle \langle a_2\alpha_2 \vec{k}_2 | H_2 | b\beta \rangle \qquad (12)$$

b) Cas de la symétrie vibrationnelle et électronique seule. Durée de vie faible.

Si on ignore la rotation propre de la molécule, parce que son état rotationnel initial est identique à son état rotationnel final et aussi que la durée de vie de l'ion négatif est faible devant le temps caractéristique de rotation, alors a_1, b et a_2 représentent la symétrie de l'état vibrationnel et électronique. Dans ce cas l'amplitude de probabilité pour qu'un électron arrive dans la direction $\vec{k}_1$ et parte dans la direction $\vec{k}_2$, quelque soit l'orientation de la molécule, est donnée par

$$f(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \int f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{z})\, d\Omega_z$$

$$= \sum_{b\beta, l_1 m_1, l_2 m_2} R(l_1 m_1 b\beta\, a_1\alpha_1) R^*(l_2 m_2 b\beta\, a_2\alpha_2) \int D^{l_1}_{m_1 0}(\vec{z}\to\vec{k}_1) D^{l_2 *}_{m_2 0}(\vec{z}\to\vec{k}_2)\, d\Omega_z \qquad (13)$$

expression dans laquelle R est indépendant de l'orientation de la molécule et se met sous la forme

$$R(l\, m b\beta\, a\alpha) = \sum_{d\delta} E(d\delta l m)\, V\begin{pmatrix} d & a & b \\ \delta & \alpha & \beta \end{pmatrix} \langle b \| d(l, m) \| a \rangle (2l+1)^{\frac{1}{2}} \qquad (14)$$

c) Cas de la symétrie totale (rotationnelle, vibrationnelle et électronique.) Durée de vie faible.

Pour tenir compte de la symétrie de la partie rotationnelle, une très bonne approximation consiste à introduire les fonctions d'ondes rotationnelles initiale, résonnante et finale dans l'expression suivante : (Chang et Temkin 1969, Abram et Herzenberg 1969).

$$f_{\Gamma_i\Gamma_r\Gamma_f}(\vec{k}_2,\vec{k}_1) = \int \phi^*_{\Gamma_r} \langle b\beta | H_1 | a\alpha \vec{k}_1 \rangle \phi_{\Gamma_i} d\Omega_Z \times \int \phi^*_{\Gamma_f} \langle b\beta | H_2 | a\alpha k_2 \rangle^* \phi_{\Gamma_r} d\Omega_Z \quad (15)$$

(où on a négligé dans l'Hamiltonien, la partie interaction entre la rotation et la vibration).

Si de plus la durée de vie de la résonance est telle que l'ion négatif n'a pas le temps de tourner, la formule se simplifie (Read et Andrik 71) :

$$f_{\Gamma_1 \to \Gamma_2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) = \int \phi^*_{\Gamma_2} \; f(k_1 k_2 z) \; \phi_{\Gamma_1} \; d\Omega_Z \quad (16)$$

B 4) Distribution angulaire des électrons diffusés en ignorant la partie rotationnelle.

$$W(\vec{k}_1,\vec{k}_2) = \left| f(\vec{k}_1,\vec{k}_2) \right|^2$$

$$= \sum_{\substack{b\beta\, b'\beta' \\ \ell_1 m_1 \ell'_1 m'_1 \\ \ell_2 m_2 \ell'_2 m'_2 \\ \alpha_1 \alpha_2}} R(\ell_1 m_1 b\beta a_1 \alpha_1) R^*(\ell'_1 m'_1 b'\beta' a_1 \alpha_1) R^*(\ell_2 m_2 b\beta a_2 \alpha_2) R(\ell'_2 m'_2 b'\beta' a_2 \alpha_2)$$

$$\times \int D^{\ell_1}_{m_1 0}(\vec{Z}\to\vec{k}_1)\, D^{\ell'_1 *}_{m'_1 0}(\vec{Z}\to\vec{k}_1) D^{\ell_2 *}_{m_2 0}(\vec{Z}\to\vec{k}_2) D^{\ell'_2}_{m'_2 0}(\vec{Z}\to\vec{k}_2) d\Omega$$

Dans cette expression on somme sur α_1 et α_2 qui ne sont pas mesurés expérimentalement.

Pour calculer l'intégrale I ci-dessus, il faut déterminer les angles de rotation $\vec{Z} \to \vec{k}_1$ et $\vec{Z} \to \vec{k}_2$ .Sur la figure I-1 sont représentés le faisceau incident suivant l'axe z_1 (soit $\vec{k}_1$), le plan de collision contenant la direction de détection $\vec{k}_2$ étant $x_1 O z_1$ .Dans ce référentiel, le référentiel lié à la molécule OXYZ est repéré par les angles d'Euler α, β, γ. La rotation $\vec{Z} \to \vec{k}_1$ qui fait passer de la molécule au laboratoire est donc $-\gamma, -\beta, -\alpha$ puisque c'est la transformation inverse. La transformation $\vec{Z} \to \vec{k}_2$ étant alors exprimée

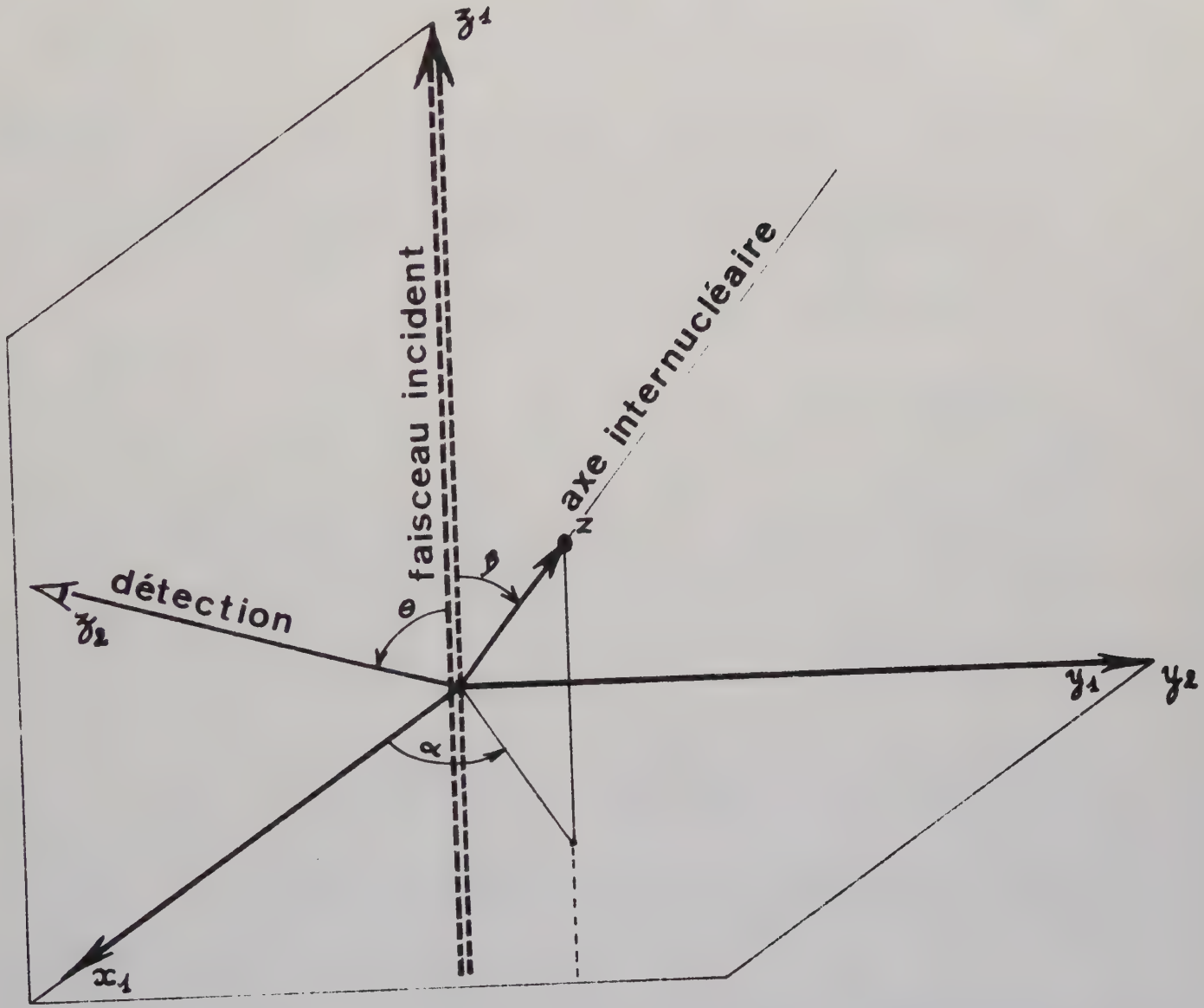

z_1
faisceau incident
axe internucléaire
N
détection
y_2
θ
β
α
y_1
y_2
x_1

Fig. I.1

par les angles Θ, Φ, Δ ,

$$I = \int D^{\ell_1}_{m_1 0}(-\gamma,-\beta,-\alpha)\, D^{\ell_1'*}_{m_1' 0}(-\gamma,-\beta,-\alpha)\, D^{\ell_2*}_{m_2 0}(\Theta,\phi,\Delta)\, D^{\ell_2'}_{m_2' 0}(\Theta,\phi,\Delta)\, d\Omega_z \qquad (18)$$

Les éléments de matrice $D^{\ell_1}_{m_1 0}(-\gamma,-\beta,-\alpha)$ et $D^{\ell_1'}_{m_1' 0}(-\gamma,-\beta,\alpha)$ appartiennent à deux représentation irréductibles différentes du même opérateur de rotation $R(-\gamma,-\beta,-\alpha)$ de l'espace physique; il peut être représenté dans une représentation produit tensoriel:

$$\langle kN|R|k'o\rangle = \sum_{\substack{\ell_1 \ell_1' \\ m_1 m_1'}} \langle \ell_1 \ell_1' m_1 m_1' | kN\rangle \langle \ell_1 \ell_1' o\, o | k' o\rangle \langle \ell_1 m_1 | R | \ell_1 o\rangle \langle \ell_1' m_1 | R | \ell_1' o\rangle \qquad (19)$$

en inversant cette relation et en utilisant les symboles "3j":

$$I = \sum_{kk'} (2k+1)(2k'+1) \sum_{NN'} (-)^{m_1+m_2+N+N'} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_1' & k \\ o & o & o \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_2 & \ell_2' & k' \\ o & o & o \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_1' & k \\ -m_1 & m_1' & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_2 & \ell_2' & k' \\ -m_2 & m_2' & N' \end{pmatrix}$$
$$\times \int D^{k}_{NO}(-\gamma,-\beta,-\alpha)\, D^{k'*}_{N'O}(\Theta\phi\Delta)\, d\Omega_z \qquad (20)$$

L'intégrale est équivalente à (cf p I 19)

$$I' = \frac{4\pi}{\sqrt{(2k+1)(2k'+1)}} \int Y^{N*}_{k}(-\beta,-\gamma)\, Y^{N'}_{k'}(\phi,\Theta)\, d\Omega_z \qquad (21)$$

Ces harmoniques sphériques sont exprimées dans le référentiel lié à la molécule (cf fig I-2), ($-\beta$ $-\gamma$) y donnant les angles polaires de la direction des électrons incidents et ϕ et Θ ceux de la direction des électrons diffusés. En exprimant ces harmoniques sphériques dans le référentiel du laboratoire où les angles de la molécule sont faciles à exprimer, on obtient :

$$Y^{N}_{k}(-\beta,-\gamma) = \sum_{m} D^{k}_{mN}(\alpha\beta\gamma)\, Y^{m}_{k}(\theta,o)$$

$$Y^{N'}_{k'}(\phi,\Theta) = \sum_{m'} D^{k'}_{m'N'}(\alpha\beta\gamma)\, Y^{m'}_{k}(\theta,o)$$

Soit

$$I' = \frac{4\pi}{\sqrt{(2k+1)(2k'+1)}} \sum_{mm'} Y^{m}_{k}(0,0)\, Y^{m'*}_{k'}(0,0) \int D^{k}_{mN}(\alpha\beta\gamma)\, D^{k'*}_{m'N'}(\alpha\beta\gamma)\, \sin\beta\, d\beta\, d\alpha\, d\gamma \qquad (22)$$

La dernière intégrale se calcule aisément (cf Appendice I)

$$\int D^{k}_{mN}(\alpha\beta\gamma)\, D^{k'*}_{m'N'}(\alpha\beta\gamma)\, \sin\beta\, d\beta\, d\alpha\, d\gamma = \frac{8\pi^2}{2k+1}\, \delta_{kk'}\, \delta_{mm'}\, \delta_{NN'}$$

ce qui donne

$$I' = \frac{4\pi \times 8\pi^2}{(2k+1)^2} \sum_{m} Y^{m}_{k}(0,0)\, Y^{m*}_{k}(0,0)$$

$$= \frac{8\pi^2}{2k+1}\, P_k(\cos\theta)$$

résultat obtenu en utilisant le théorème d'addition des harmoniques sphériques (voir Messiah p 923 - 78), où $P_k(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre de degré k

D'où une dépendance angulaire qui se met sous la forme :

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_k A_k P_k(\cos\theta) \qquad (23)$$

avec

$$A_k = \sum_{\substack{l_1 l'_1 m_1 m'_1 \\ l_2 l'_2 m_2 m'_2 \\ b b' \beta \beta' \alpha_1 \alpha_2}} R(l_1 m_1 b \beta a_1 \alpha_1) R^*(l'_1 m'_1 b' \beta' a_1 \alpha_1) R^*(l_2 m_2 b \beta a_2 \alpha_2) R(l'_2 m'_2 b' \beta' a_2 \alpha_2) \times (2k+1)(-)^{m_1+m_2} \begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & k \\ m_1 & -m'_1 & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l'_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l'_2 & k \\ m_2 & -m'_2 & N \end{pmatrix} \qquad (24)$$

Cette expression n'est simple à calculer que si b et β sont uniques car alors les coefficients R ne dépendent que de l et de m par l'intermédiaire des coefficients V et E qui sont tabulés et discutés par Read (1968).

Les coefficients 3j qui interviennent dans cette expression donnent les valeurs de K qui doivent être retenues dans le développement (23) de l'expression de la dépendance angulaire. En particulier si pour des raisons physiques on pense pouvoir négliger les valeurs de l_1 et de l_2 plus grandes que certaines valeurs l_1 max et l_2 max, alors les relations triangulaires suivantes :

$$|l_1 - l'_1| \leq k \leq l_1 + l'_1 \qquad (25)$$
$$|l_2 - l'_2| \leq k \leq l_2 + l'_2$$

imposent

$$k_{max} \leq \min(2l_{1max}, 2l_{2max})$$

On a de plus $m_1 - m'_1 = m_2 - m'_2$ ce qui limite le nombre de termes qui apparaissent dans A_k, d'autant plus que les valeurs de $|m| = |\beta - \alpha|$ dans le cas des molécules linéaires; en fait peu de m seront retenus.

De plus, pour les molécules diatomiques homonucléaires (ou encore les molécules linéaires symétriques), la parité du système est bien définie et conservée au cours de la collision. Elle dépend des moments angulaires l des électrons; la parité de la cible dans son état initial et son état résonnant (puis dans son état final) impose la parité du l de l'électron incident (puis de l'électron diffusé).

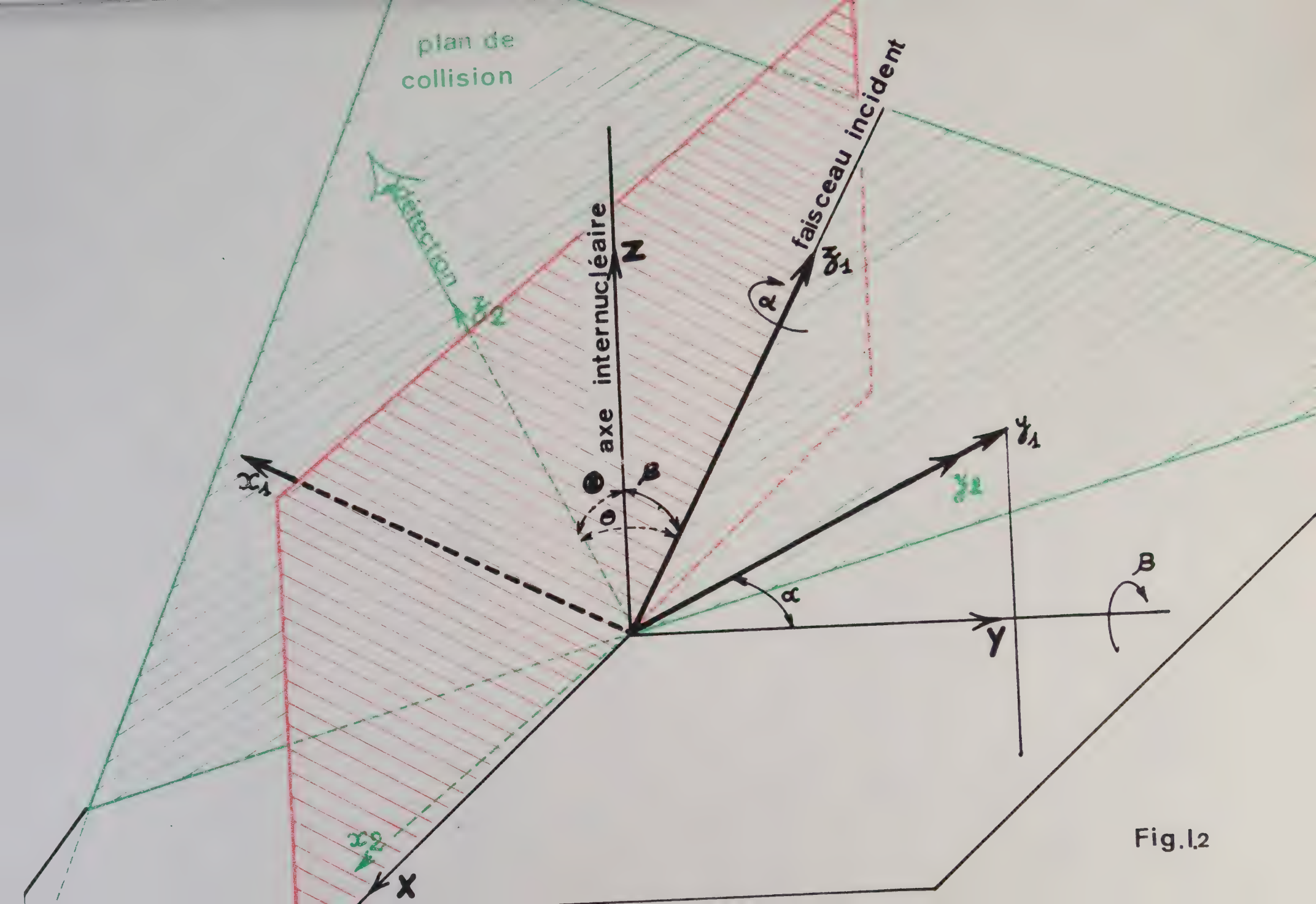

plan de
collision
détection
faisceau incident
axe internucléaire
N
O
B
α
Y
X

Fig.I.2

Dans ce cas les propriétés des coefficients " 3j " imposent que seules les valeurs paires de k soient présentes dans l'expression de la dépendance angulaire (23) et celle-ci est donc symétrique par rapport à 90°.

B 5) Distribution angulaire. Cas d'une transition rotationnelle a cours d'une résonance de courte durée de vie.

Dans le cas de molécules linéaires la fonction d'onde rotationnelle est un élément de matrice de rotation

$$\phi_{JKM}(\alpha,\beta,\gamma) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right)^{1/2} D^{J}_{KM}(\alpha,\beta,\gamma) \qquad (26)$$

où K est le nombre quantique magnétique interne, M le nombre quantique magnétique externe.

Dans ce cas l'expression donnée en (16) devient

$$f_{J_1M_1K_1\to J_2M_2K_2}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) = \sum R_1 R_2^{*} \int \phi^{*}_{J_2M_2K_2}(\alpha,\beta,\gamma)\, D^{\ell_1}_{m_1 0}(-\gamma,-\beta,-\alpha)\, D^{\ell_2 *}_{m_2 0}(\Theta,\Phi,\Delta)\, \phi_{J_1M_1K_1}(\alpha\beta\gamma)\, d\Omega_z \qquad (27)$$

En remplaçant les Ø par leurs valeurs et les éléments de matrice D^{ℓ}_{m0} par des harmoniques sphériques, l'intégrale I à calculer est alors

$$I = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)}{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}} \int D^{J_2 *}_{M_2K_2}(\alpha\beta\gamma)\, Y^{m_1 *}_{\ell_1}(-\beta,-\gamma)\, Y^{m_2}_{\ell_2}(\phi,\omega)\, D^{J_1}_{M_1K_1}(\alpha,\beta,\gamma)\, d\Omega_z \qquad (28)$$

En exprimant les harmoniques sphériques dans le référentiel du laboratoire, on fait apparaître un produit de quatre éléments de matrice du même opérateur de rotation que l'on regroupe ensuite deux à deux comme dans (20)

$$I' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)}{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}} \sum_{m_1' m_2'} Y^{m_1}_{\ell_1}(0,0)\, Y^{m_2'}_{\ell_2}(0,0) \int D^{J_2 *}_{M_2K_2}(\alpha,\beta,\gamma)\, D^{\ell_1 *}_{m_1' m_1}(\alpha\beta\gamma)\, D^{\ell_2}_{m_2' m_2}(\alpha\beta\gamma)\, D^{J_1}_{M_1K_1}(\alpha,\beta,\gamma)\, d\Omega \qquad (29)$$

Cette nouvelle intégrale devient donc

$$I'' = \sum_{\substack{j_2 \mu_2 \mu_2' \\ j_1 \mu_1 \mu_1'}} (-)^{m_2 - m_2' + m_1 - m_1'} (2j_2+1)(2j_1+1) \begin{pmatrix} J_1 & \ell_1 & j_1 \\ -K_1 & m_1 & \mu_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & \ell_1 & j_1 \\ -M_1 & m_1' & \mu_1' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & \ell_2 & j_2 \\ K_2 & -m_2 & \mu_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & \ell_2 & j_2 \\ -M_2 & m_2' & \mu_2' \end{pmatrix} \times \int D^{j_1 *}_{\mu_1 \mu_1'}(\alpha,\beta,\gamma)\, D^{j_2}_{\mu_2 \mu_2'}(\alpha,\beta,\gamma)\, d\Omega_z \qquad (30)$$

D'après la relation démontrée en Appendice I ,

$$I'' = \sum_{j} (-)^{m_2 - m_2' + m_1 - m_1'} (2j+1)^2 \begin{pmatrix} J_1 & l_1 & j \\ -K_1 & m_1 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & l_1 & j \\ -M_1 & m_1 & \mu' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & l_2 & j \\ K_2 & -m_2 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & l_2 & j \\ -M_2 & m_2 & \mu' \end{pmatrix}$$

Cette relation nous indique que j est le nombre quantique résultant de l'addition de J_1 et de l_1 puis de J_2 et l_2 ; il est donc le nombre quantique de rotation du système total qui offre donc plusieurs valeurs comprises entre $|J_1 - l_1|$ et $J_1 + l_1$

On peut ensuite calculer la dépendance angulaire en calculant

$$W_{J_1 K_1 \to J_2 K_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{M_1 M_2} \left| f_{J_1 M_1 K_1 \to J_2 M_2 K_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \right|^2 \qquad (31)$$

La somme est faite sur le carré des amplitudes, car les diverses contributions n'interfèrent pas de façon cohérente, les sous états quantiques M_1 et M_2 étant mesurables mais non discernés par l'expérience. On doit donc évaluer l'expression W, ce qui n'offre aucune difficulté malgré son grand nombre de termes.

$$W = \sum_{\substack{l_1 l_1' m_1 m_1' \\ l_2 l_2' m_2 m_2' \\ b b' \beta \beta' \alpha_1 \alpha_2}} 2 R_1 R_1^* R_2 R_2^* \frac{(2J_1+1)(2J_2+1)}{\sqrt{(2l_1+1)(2l_1'+1)(2l_2+1)(2l_2'+1)}} \sum_{\substack{N_1 N_1' \\ N_2 N_2'}} Y_{l_1}^{N_1 *}(0,0)\, Y_{l_1}^{N_1' *}(0,0)\, Y_{l_2}^{N_2}(0,0)\, Y_{l_2'}^{N_2'}(0,0)$$

$$\times \sum_{\substack{j \mu \bar{\mu} \\ j' \mu' \bar{\mu}' \\ M_1 M_2}} (-)^{N_2 + m_2 + N_1 + m_1 + N_2' + m_2' + N_1' + m_1'} (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} J_1 & l_1 & j \\ -M_1 & N_1 & -\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & l_1 & j \\ -K_1 & m_1 & -\bar{\mu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & l_2 & j \\ -M_2 & N_2 & -\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & l_2 & j \\ -K_2 & N_2 & -\bar{\mu} \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} J_1 & l_1' & j' \\ -M_1 & N_1' & -\mu' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & l_1' & j' \\ -K_1 & m_1' & -\bar{\mu}' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & l_2 & j' \\ -K_2 & N_2' & -\mu' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & l_2' & j' \\ -K_2 & m_2' & -\bar{\mu}' \end{pmatrix}$$

(32)

Cette relation se simplifie en utilisant les relations de composition des harmoniques sphériques (Messiah p 909 (17b)) et en introduisant ensuite les symboles "6j."

Les relations d'orthogonalité font alors disparaître beaucoup d'indices sur lesquels on est conduit à sommer et on peut de nouveau mettre l'expression sous la forme

$$W_{J_1 K_1 \to J_2 K_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_k A_k P_k(\cos\theta) \qquad (33)$$

où

$$A_k = \sum_{\substack{\alpha_1 \alpha_2 b \beta b' \beta' \\ l_1 m_1 l'_1 m'_1 \\ l_2 m_2 l'_2 m'_2 \\ j j'}} R_1 R_1^{\prime *} R'_2 R_2^{*} (-)^{J_1+J_2} (2k+1)(2J_1+1)(2J_2+1)(2j+1)(2j'+1)$$

$$\times \begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l'_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & l_1 & j \\ K_1 & m_1 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & l'_1 & j' \\ K_1 & m'_1 & \mu' \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} J_2 & l_2 & j \\ K_2 & m_2 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & l'_2 & j' \\ K_2 & m_2 & \mu' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & j' & j \\ J_1 & l_1 & l'_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & j' & j \\ J_2 & l_2 & l'_2 \end{Bmatrix} \qquad (34)$$

On retrouve comme précédemment les mêmes règles triangulaires qui conduisent à limiter la valeur de k, soit

$$k_{max} = \min(2l_{1\,max}, 2l_{2\,max})$$

mais en plus on a aussi

$$|J_2 - J_1| \leq l_{1\,max} + l_{2\,max} \qquad (35)$$

On peut donc à partir des transitions rotationnelles déterminer l_1 max et l_2 max.

On a aussi

$$K_2 - K_1 = m_1 - m_2 \qquad (36)$$

qui, m_1 et m_2 pouvant être positifs ou négatifs, peut s'écrire :

$$|K_2 - K_1| \leq m_{1\,max} + m_{2\,max}$$

Pour les états de symétrie Σ, $K = 0$ et cela réduit d'autant le calcul de l'expression (34).

Il existe d'autres règles de sélection qui seront discutées plus tard pour les molécules diatomiques homonucléaires comme H_2, dûes au spin nucléaire. Elles seront discutées en même temps que les résultats pour éclairer ceux-ci.

La règle (35) sera aussi discutée alors, car on remarque que si seules des ondes $l = o$ participent au processus résonnant il ne peut y avoir de transition rotationnelle.

C Conclusion.

Le problème de la corrélation angulaire des électrons diffusés est donc un problème assez délicat à aborder. On doit retenir que l'électron diffusé emporte avec lui l'information sur la variation de moment angulaire de la cible entre les différents états initiaux, résonnants et finaux.

La théorie jusqu'alors ne décrit que les résonnances à courte durée de vie.

Qu'advient-il pour les résonances à longue durée de vie ? Les auteurs s'accordaient jusqu'alors pour affirmer que le comportement angulaire des électrons diffusés serait alors brouillé par la rotation de la molécule au cours de la résonance et qu'une distribution isotrope devait en découler. Les expériences et mesures qui sont présentées ici semblent infirmer cette prédiction. Dans ce cas particulier la dépendance angulaire peut être calculée à partir de l'expression (15) mais nous n'avons pas pu établir une théorie suffisamment cohérente pour qu'elle puisse être présentée dans ce chapitre, nous en parlerons au cours de l'interprétation des résultats observés.

On comprend maintenant pourquoi une bonne résolution dans nos expériences est nécessaire pour pouvoir observer séparément ces phénomènes; l'obtention de ces résolutions et les problèmes connexes seront abordées dans la prochaine partie.

CHAPITRE II

ASPECTS EXPERIMENTAUX

II - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

Dans ce chapitre est tout d'abord faite la distinction entre les différents types d'expérience de collision électronique; leurs avantages ou limitations seront indiquées. Ensuite les techniques de mesure de l'énergie d'un électron sont passées en revue avec les développements que l'on peut attendre dans ce domaine.

Nous décrivons alors les deux dispositifs utilisés pour ce travail, qui bien que voisins dans leur principe, possèdent des différences fondamentales dans leur réalisation et leur fonctionnement, leur donnant des caractéristiques et des champs d'application différents. Enfin une large place est consacrée à la façon pratique d'obtenir la meilleure résolution possible, ce qui représente vraiment l'effort principal de ce travail et qui a permis l'étude en détail de la molécule d'Hydrogène.

A) Principe général d'une expérience de collision électronique.

Une telle expérience comprend toujours trois étapes distinctes :

- production des électrons
- collision dans une zone déterminée.
- analyse post collisionnelle.

La distinction se fait essentiellement par le type d'analyse post collisionnelle, ce qui, en général, détermine les caractéristiques des deux premières étapes.

Le schéma II-1 détaille les différents types d'analyse post-collisionnelle qui peuvent être effectuées.

A-1 Expérience de transmission.

Ce sont les électrons non diffusés (ou diffusés sous un angle nul) qui sont collectés indépendamment de leur énergie.

Les signaux étant assez importants, on obtient aisément une bonne sensibilité. La résolution peut être bonne (Stamatavic et Schulz 70) mais la difficulté majeure apparaît au moment de l'interprétation des structures observées, car dès que des canaux inélastiques sont ouverts on ne peut plus attribuer l'origine d'une perturbation avec certitude. Cette technique se prête assez bien à des mesures absolues. L'une des variantes, la technique du recul, qui consiste à observer les particules cibles déviées de leur trajectoire initiale, a fourni des résultats précis mais nécessite une géométrie bien définie pour le volume de collision (Bederson et Kieffer 71).

A-2. Etude des sous-produits de la collision.

L'évolution de la cible après la collision fournit des renseignements très spécifiques dont le champ d'application est donc limité, qu'il s'agisse de l'étude des photons provenant d'une desexcitation, des particules métastables, des ions ou des fragments de dissociation.

De plus entre le temps où l'on recueille l'information et la collision il a pu se produire un phénomène secondaire, tel que le peuplement par cascade des niveaux étudiés, dont il faut tenir compte lors de l'interprétation des résultats.

En particulier, les méthodes optiques ont une très haute

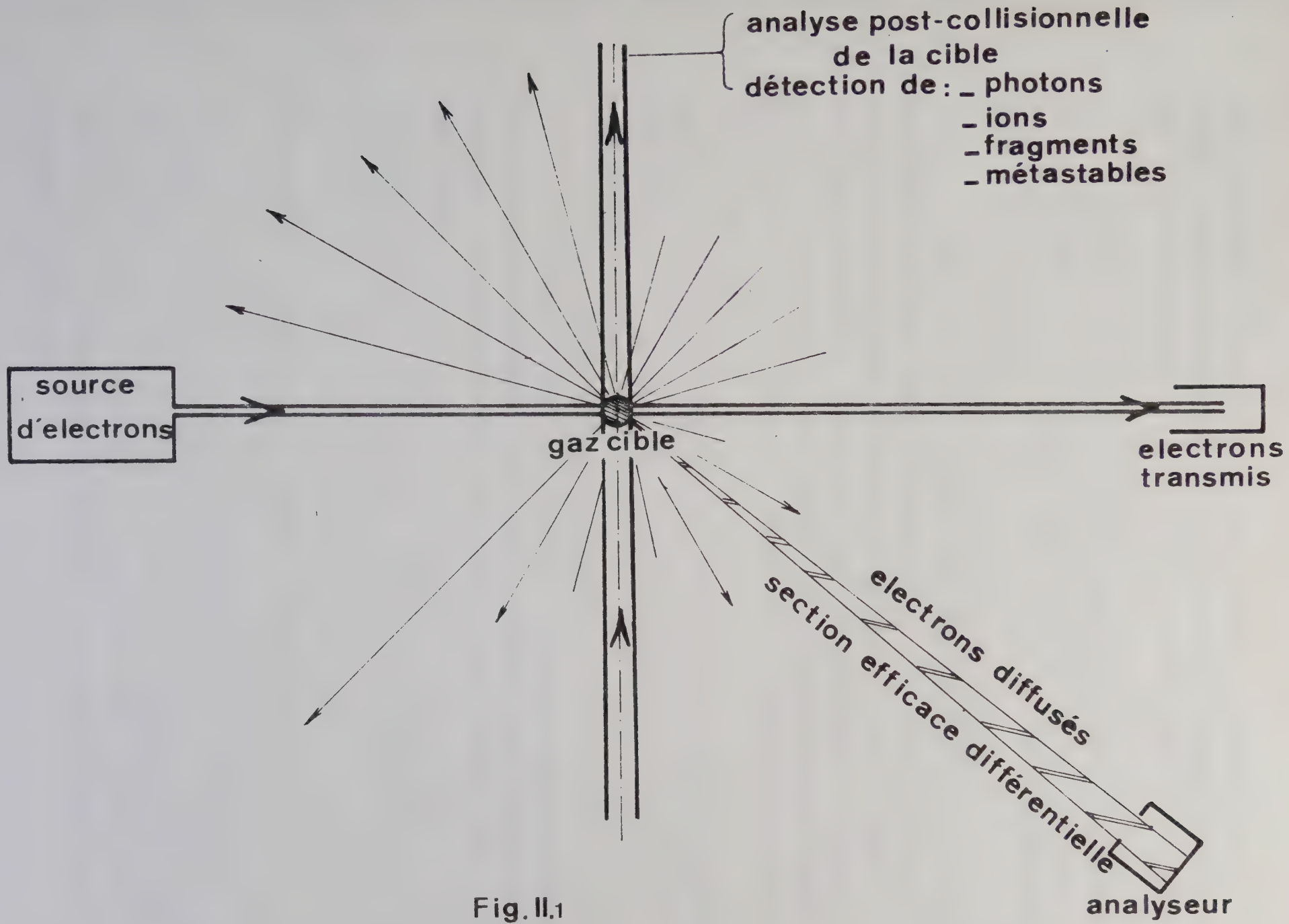

analyse post-collisionnelle
de la cible
détection de : _ photons
_ ions
_ fragments
_ métastables
source
d'electrons
gaz cible
electrons
transmis
electrons diffusés
section efficace différentielle
analyseur

Fig. II.1

résolution mais d'une part, certains niveaux ne peuvent être étudiés (états métastables) et d'autre part le rendement quantique des détecteurs optiques est mauvais et variable avec la longueur d'onde.

C'est pourquoi la spectroscopie des électrons diffusés s'est développée au cours des douze dernières années, bien que sa résolution paraisse pauvre comparée à la précédente (environ mille fois plus faible).

A-3. Spectroscopie des électrons diffusés.

Ces expériences traitent des informations très faibles comparées aux expériences de transmission, mais très détaillées, avec la certitude que l'électron recueilli a laissé la cible avec une énergie bien déterminée, celle que lui même a perdue.

Le domaine d'étude couvre une très grande gamme d'énergie de quelques milli-électron Volts (meV) à plusieurs kilo-électron Volts (KeV).

De plus la distribution angulaire des électrons diffusés donne des informations sur la symétrie de la cible et surtout, comme nous l'avons vu dans le chapître précédent sur celle des ions négatifs résonnants.

A-4. Techniques des Coïncidences.

Dans ces techniques deux des précédentes méthodes sont utilisées corrélativement; les signaux détectés sont alors peu nombreux, l'information est très détaillée, mais aussi très spécifique.

Elles sont appliquées à l'étude des correlations (Ehrhardt et al 72, Eminyan et al 73) et des durées de vie (Peresse et al 72), (Imhoff et Read 71).

B) Mesure et sélection de l'énergie des électrons.

L'énergie résiduelle que l'électron possède après la collision est caractéristique de la transition qu'il a fait subir à la cible, mais dépend aussi de l'énergie incidente qu'il avait initialement. Pour déterminer la transition subie il faut donc mesurer aussi précisément que possible l'énergie incidente et l'énergie résiduelle.

Dans une expérience de spectroscopie de diffusion électronique on a donc deux appareils distincts permettant de sélectionner les électrons d'une énergie requise avec plus ou moins de précision (ce qui définit la bande passante de l'appareil.

Actuellement ces méthodes de sélection sont basées sur des principes bien connus en physique :

B-1. Discrimination des électrons en leur faisant franchir une barrière de potentiel.

Ceci est la base de la méthode RPD (Retarding potential Difference : différence de potentiel retardateur) et du piégeage des électrons dans un puits de potentiel. La résolution est alors de quelques centaines de milli électrons volts. Ces deux techniques sont utilisées dans notre équipe et la meilleure résolution* obtenue est de 70 meV (Hall et al 70).

B-2. Utilisation des propriétés dispersives et chromatiques des champs électriques et magnétiques.

Depuis l'expérience de RAMSAUER (21) une très grande diversité de dispositifs a été utilisée, basés sur des principes de déflection et de focalisation soit d'un champ magnétique, soit d'un champ électrique, soit encore de leur utilisation simultanée (trochoïdal) (Sanche et Schulz 72).

Cependant il est très utile de disposer d'une résolution constante quelque soit l'énergie de collision. Un premier dispositif sélectionne donc les électrons autour d'une énergie donnée, en général très basse, et un second les accélère jusqu'à l'énergie de collision souhaitée. Dans la zone de collision, les effets des analyseurs d'électrons ne doivent plus être ressentis, c'est pourquoi, le champ magnétique étant difficile à écranter, on préfère utiliser les filtres électrostatiques, ce qui a été fait dans cette étude. L'ordre de grandeurs des résolutions obtenues est de quelques dizaines de milli électron-volts et ne semble pas avoir encore atteint les limites possibles.

B-3. Méthode du temps de vol.

La méthode de la mesure du temps de vol d'un électron

---

* Note : Ce qui est appelé résolution ici sera discuté en détail dans le chapitre suivant. Qu'on sache seulement qu'elle caractérise le pouvoir de séparation de deux phénomènes distincts.

permet aussi de mesurer son énergie. Elle n'a pas encore été utilisée dans de telles expériences car pour être aussi efficace que les techniques précédentes elle nécessite une "manipulation" d'électrons extrêmements lents sur de longs parcours. Ces difficultés sont en passe d'être résolues et nous envisageons dans notre équipe d'utiliser une telle technique dans un avenir proche.

B-4. Sources quantiques.

Le grand espoir vient des sources qui produisent naturellement des électrons avec une énergie parfaitement déterminée. C'est en particulier le cas de la photo-ionisation dont on pourrai actuellement attendre des faisceaux suffisamment intenses. Il n'est pas exclu que prochainement des effets liés à la photo-émission froide des solides puissent produire de tels faisceaux.

B-5. Détecteurs sélectifs quantiques.

Actuellement, il n'existe aucun détecteurs très sélectif en énergie possédant une efficacité suffisante. En particulier la technique d'attachement sur la molécule SF_6 qui devrait présenter une excellente résolution a toujours produit des résultats de qualité inférieure aux autres techniques (Brion et Thomas 68).

C) Dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude.

Deux dispositifs distincts ont été utilisés au cours de cette étude l'un à Manchester (M) fig.II.2 au sein de l'Electron scattering group' dirigé par le Dr F.H. READ et l'autre à Paris (P) (fig.II-3) au sein de notre équipe. Leur description détaillée se trouve dans diverses publications ou thèses (Mazeau Thèse , Comer et Read 71). Ici, seul le principe général sera donné en insistant particulièrement sur les différences essentielles de fonctionnement de ces deux appareils.

C-1 . Principe général.

La source d'électrons est une cathode chauffée soit directement (M) soit indirectement (P). Un canon à électrons permet de faire l'image du point émissif de la cathode sur la face d'entrée du sélecteur en énergie. Ce sélecteur (ou mono-

chromateur) disperse les électrons suivant leur énergie grâce à un champ électrostatique de symétrie sphérique (M) ou cylindrique (P). Les propriétés chromatiques de ces champs (Hughes et Rojanski 29) déterminent la géométrie finale, 180° (M) ou 127° (P), du secteur du champ utilisé. Dans ces sélecteurs, les électrons sont sélectionnés à basse énergie ($\leq 1 eV$) et sont ensuite accélérés pour être portés à l'énergie de collision par une optique électrostatique de type Read (70) qui permet aussi de focaliser le faisceau d'électrons dans le volume utile de collision.

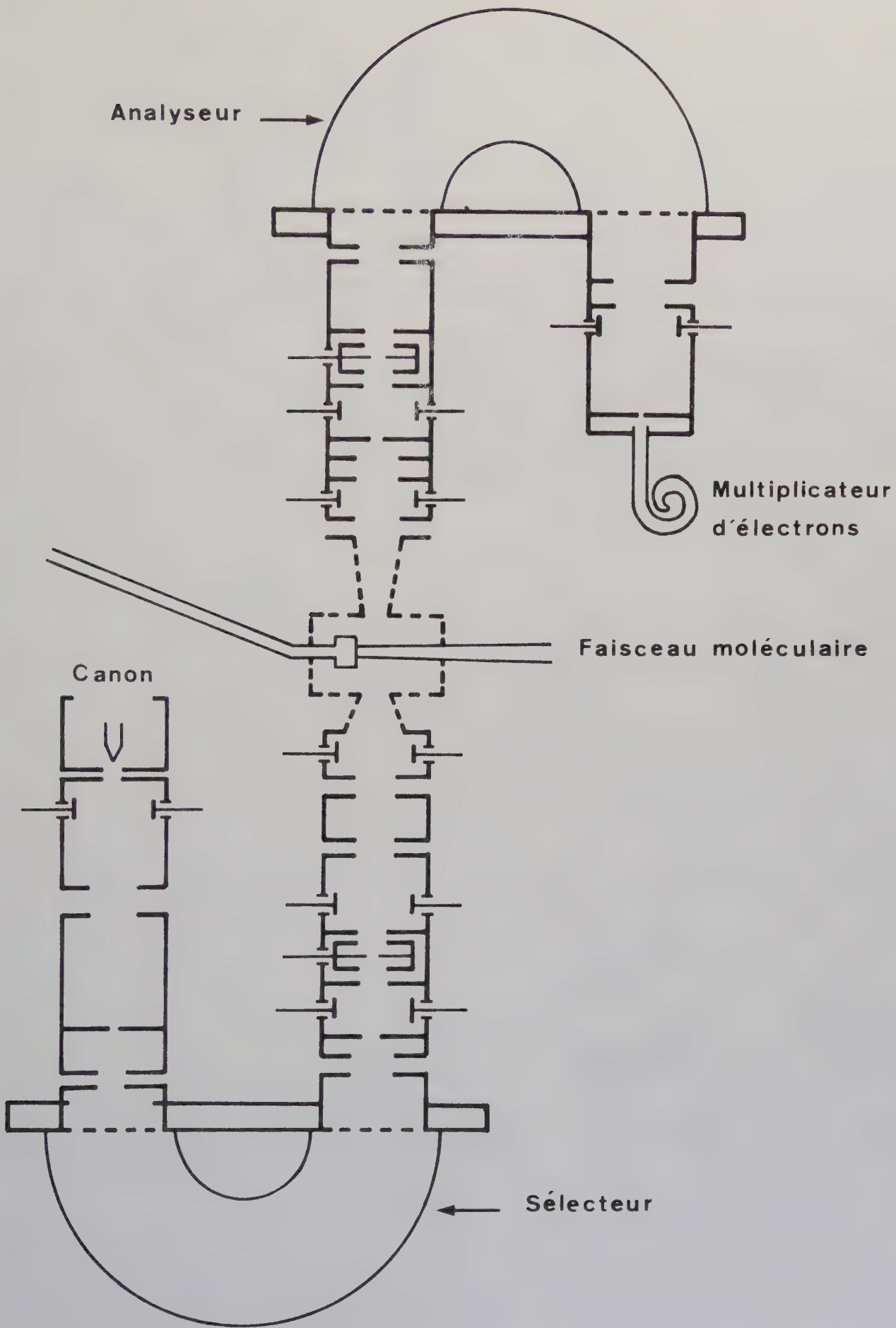
Dans les deux cas, la cible est un jet de gaz issu d'un petit tube, et croise à angle droit le faisceau d'électrons.

Le dispositif mobile autour du centre de collision collecte les électrons diffusés dans un petit angle solide, et, à l'aide une d'optique électrostatique, les porte à l'énergie d'accord de l'analyseur (monochromateur de conception identique au sélecteur).

Une fois analysés en énergie, les électrons transmis par l'analyseur sont comptés à l'aide d'un multiplicateur d'électrons suivi d'une chaîne de comptage conventionnelle. Les impulsions résultantes sont stockées dans un analyseur multicanaux qui établit la corrélation entre l'information statistique reçue et l'énergie des électrons.

C-2. Différences de conception.

D'un principe voisin, ces deux dispositifs sont de conceptions radicalement différentes, celui de Manchester, basé sur des sélecteurs hémisphériques à aberration plus faible que les cylindriques, possède des optiques électroniques très efficaces, et conduit à une excellente résolution. Il est à noter que ces sélecteurs ne possèdent pas de fentes d'entrée et de sortie réelles, seules jouent ce rôle les images obtenues par les optiques électroniques agissant sur un faisceau convenablement diaphragmé. Par ce procédé, les électrons sur leur parcours à faible vitesse n'approchent jamais de surfaces métalliques et sont donc moins perturbés par d'éventuels défauts. En contrepartie, l'ensemble est relativement long (environ 32 cm) et se comporte comme un dispositif chromatique dont chaque élément peut influer



SCHEMA DU DISPOSITIF Fig.II 2

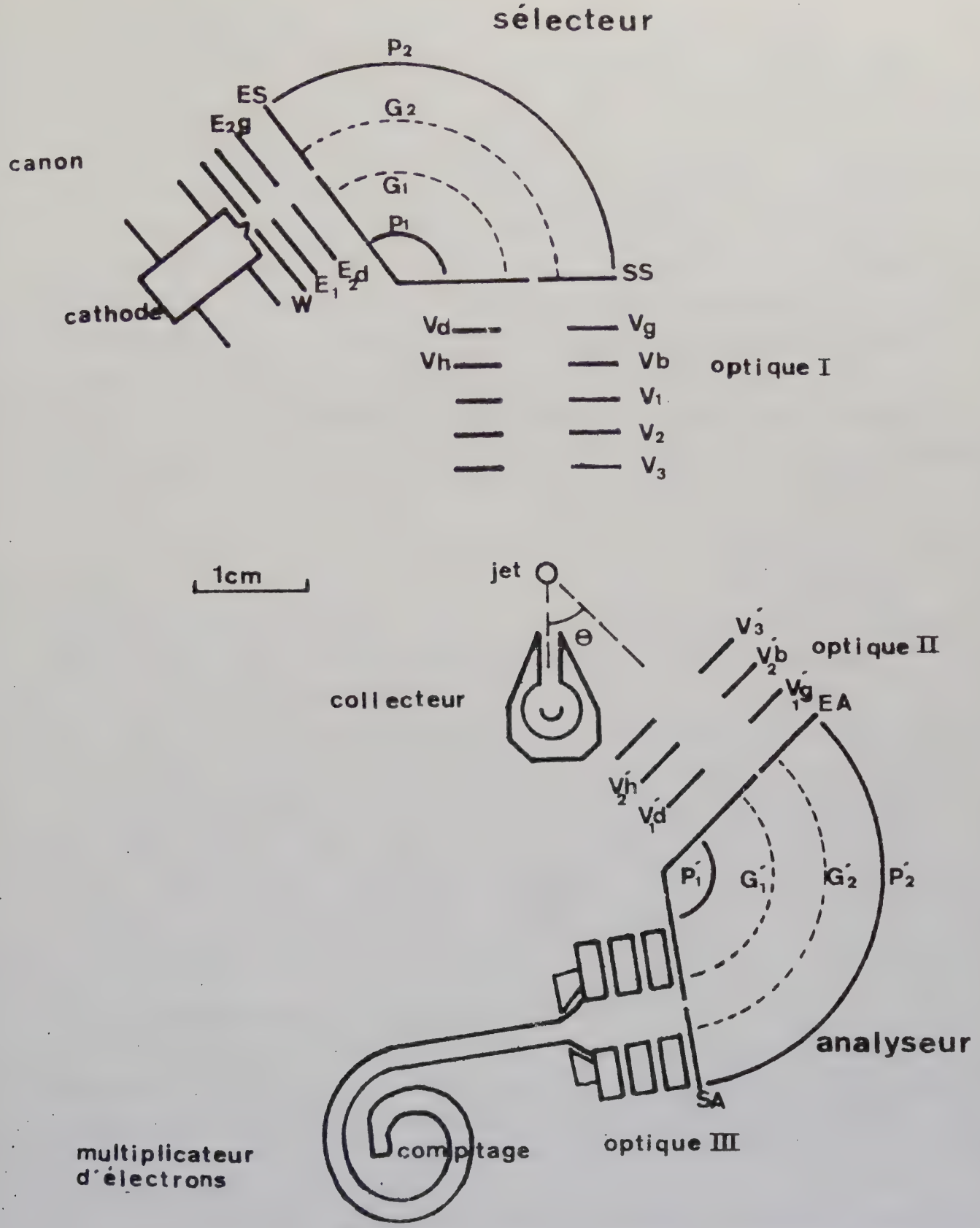


Schéma du dispositif expérimental

Fig. II-3

sur la résolution, par exemple, la post accélération en vue de la collision. Il en résulte un maniement et un ajustement des conditions optima qui sont délicats.

Dans le dispositif de Paris, les sélecteurs cylindriques possèdent des fentes réelles de 0,3 mm de large, ce qui permet à la résolution d'être pratiquement constante quels que soient les autres paramètres extérieurs aux sélecteurs. Les optiques simplifiées sont alors extrêmement courtes (longueur focale de l'ordre du cm) et le parcours des électrons est réduit (inférieur à 14 cm) ce qui semble être à l'origine de la faculté d'analyser les électrons de très faible vitesse, et d'autoriser une excellente transmission des électrons aux seuils des réactions Dans certains cas, la pénétration de potentiel de l'optique au voisinage du centre de collision favorise la collection des électrons d'énergie quasiment nulle. Toutefois, une grande précision mécanique est requise et un étuvage du dispositif est nécessaire pour qu'à ces faibles vitesses les électrons puissent passer près des surfaces métalliques sans y être perturbés.

C-3. Conclusion

En conclusion, l'un de ces dispositifs (M) s'est révélé apte à des études avec une excellente résolution, l'autre (P) de résolution moindre, apte à un très bon fonctionnement au seuil des réactions, c'est-à-dire là où il faut analyser et collecter les électrons avec une énergie quasiment nulle.

D) Résolution Expérimentale - Aspect théorique.

D 1 - Définition de la Résolution.

La résolution est définie ici comme étant l'écart minimal en énergie au dessous duquel deux phénomènes différents ne peuvent plus être distingués. La résolution expérimentale dépend alors du type de mesure que l'on effectue :

a) Résolution sur des spectres

Si on compare les probabilités d'exciter les différents niveaux de la cible, on obtient alors un spectre de raies, ces raies ayant une largeur notable dans les expériences de collisions

électroniques. Les pics observés ayant des formes voisines de gaussiennes, la résolution obtenue sur un tel spectre est égal à la largeur à mi-hauteur d'un pic isolé.

Deux types de spectres peuvent être obtenus :

- un spectre de perte d'énergie (SPE) pour une énergie incidente constante, l'analyseur balayant les énergies résiduelles possibles après la collision.
- un spectre à énergie résiduelle fixée (SERF), l'analyseur recueillant des électrons ayant toujours la même énergie résiduelle après la collision, alors que l'on fait varier l'énergie incidente.

b) Résolution sur une fonction d'excitation

Si on étudie la probabilité d'exciter un niveau de la cible en fonction de l'énergie incidente, on obtient la fonction d'excitation de ce niveau convolué par la fonction d'appareil. La résolution est alors plus délicate à définir dans ce cas, mais on peut imaginer qu'il existe une structure d'extension en énergie négligeable devant celle de la fonction d'appareil. Ceci conduit à une structure qui présente une certaine largeur en énergie que l'on appelle résolution en fonction d'excitation.

D 2 . Expression du courant transmis par l'analyseur.

La probabilité pour qu'un électron d'énergie E traverse l'analyseur lorsque celui-ci est accordé sur une énergie moyenne E_A est donnée par la fonction de transmission de l'analyseur $P_{\Gamma_A}(E-E_A)$ caractérisée par sa bande passante .

Le signal collecté est donc

$$I(E_A) = \int_0^\infty I_d(E)\ P_{\Gamma_A}(E-E_A)\ dE$$

où $I_d(E)$ représente le courant d'électrons diffusés par la cible. Si la cible est supposée immobile et infiniment lourde, en première approximation le référentiel du centre de masse est confondu avec celui du laboratoire, et les effets de recul sont négligeables. Alors les électrons diffusés conservent leur énergie initiale s'ils sont diffusés élastiquement, ou perdent l'énergie nécessaire pour exciter la cible. Comme les électrons incidents, produits par le sélecteur, sont distribués autour d'une valeur moyenne E_i de l'énergie incidente, après la diffusion on retrouve ces électrons distribués de la même

façon autour des énergies résiduelles possibles E_r^n , où $E_r^n = E_i - \varepsilon_n$, ε_n étant l'énergie requise pour exciter le niveau n. On n'a pas tenu compte ici d'éventuelles relaxations car les faisceaux utilisés sont très peu denses. Le courant diffusé est donc donné par

$$I_d(E) = \sum_n \sigma_n(E)\, P_{\Gamma_s}(E - E_r^n)$$

où $\sigma_n(E)$ est la section efficace d'excitation du niveau n, et $P_{\Gamma_s}(E - E_r^n)$ est la distribution des électrons fournis par le sélecteur caractérisé par la largeur Γ_s .

Le signal collecté sera donc

$$I(E_a, E_i) = \sum_n \int_0^\infty \sigma_n(E)\, P_{\Gamma_s}(E - E_r^n)\, P_{\Gamma_a}(E - E_a)\, dE$$

Chaque terme de la somme ci-dessus représente la contribution au signal total d'un processus distinct, élastique ou non, et ne fournit une contribution non négligeable que lorsque $E_a \neq E_r^n$

D 3. Calcul de la Résolution

a) Cas des spectres.

Dans un spectre de perte d'énergie, l'énergie incidente reste constante donc aussi les énergies résiduelles E_r^n . L'accord en énergie E_a du dispositif d'analyse varie; le signal ne prend de valeurs notables que si $E_a \sim E_r^n$ et on obtient une série de pics, chaque pic de ce spectre étant dû à un terme de la somme ci-dessus présente en largeur Γ_{PE} (cf Annexe II). Ces pics n'apparaissent distincts que si leur séparation en énergie est supérieure à Γ_{PE} ce qui définit ainsi la résolution dans le cas des spectres.

Si ces pics ne sont pas nettement séparés (voir figure III 1) le signal en tout point correspond à la précédente sommation sur toutes les contributions. Si l'on veut connaître par ce moyen $\sigma_n(E)$ il faut d'abord que $\sigma_n(E)$ ne varie pas trop dans la zone d'intégration et ensuite estimer les autres contributions à l'aide d'une déconvolution.

De la même façon dans un spectre à énergie résiduelle fixée c'est E_a qui reste constant et c'est donc E_i (ou encore E_r^n) qui varie. Le rôle symétrique joué dans l'expression

du signal collecté par les deux distributions montre que la résolution sur un tel spectre est évidemment la même, sauf si E_a est accordée sur une énergie trop faible, inférieure à $\Gamma_a/2$ car alors la distribution $\rho_{\Gamma_a}(E-Ea)$ apparaît comme tronquée pour les énergies négatives.

b) Cas des fonctions d'excitation.

Si on s'intéresse à une transition d'énergie donnée ε_n afin d'étudier le comportement $\sigma_n(E)$, on fait alors varier E_i et E_a simultanément de telle façon que $E_i - \varepsilon_n = E_r^n = E_a$

Dans l'intégrale à calculer, le produit de deux distributions calées l'une sur l'autre donne une distribution plus étroite. En effet, la transmission par l'analyseur d'un électron est encore d'autant moins probable que son énergie s'écarte de l'énergie la plus probable de la distribution incidente. Les différents processus sont donc plus faciles à séparer et l'intégration sur $\sigma_n(E)$ porte sur une zone plus étroite.

D 4 Conclusion.

Dans l'appendice II il est montré que la résolution varie d'un facteur 2 entre le spectre de perte d'énergie et la fonction d'excitation si les fonctions d'appareils sont supposés gaussiennes et de largeur identique. Si ces largeurs sont notablement différentes, alors dans le cas d'un spectre de niveaux (SPE ou SERF) la largeur d'un pic sera de l'ordre de la plus large des distributions. Par exemple :

$$\text{Si} \quad \Gamma_s \gg \Gamma_A \quad \text{alors} \quad \Gamma_{PE} = \Gamma_{SERF} \simeq \Gamma_s$$

Par contre, en fonction d'excitation, la résolution sera de l'ordre de la largeur de la "meilleure" des deux distributions. Prenant le même exemple que le précédent :

$$\text{si} \quad \Gamma_s \gg \Gamma_A \quad \text{alors} \quad \Gamma_{FE} \sim \Gamma_A \qquad \text{(cf Appendice III)}$$

Une telle remarque peut être mise à profit pour étudier l'excitation d'un niveau de très faible section efficace mais bien isolé, car il suffit d'élargir l'un des deux distributions pour augmenter considérablement le signal tout en gardant une résolution acceptable, (moindre toutefois que si les deux distributions étaient également bonnes). Par contre sur les spectres de niveaux il est absolument nécessaire de conserver

les deux monochromateurs dans les meilleures condtions possibles pour obtenir une bonne résolution.

E) Résolution Expérimentale - Causes des limitations pratiques

La résolution de nos dispositifs est essentiellement limitée pour des raisons qui peuvent être classées en trois grandes catégories.

- aberrations des systèmes chromatiques
- champs perturbateurs
- agitation thermique de la cible.

Ces raisons ne sont pas toujours d'égale importance; elles dépendent du type de mesure que l'on effectue.

E,1 Aberrations des systèmes chromatiques.

Ces aberrations peuvent être observées expérimentalement quoiqu'il soit plus simple de les estimer empiriquement.(Read conference interne).

Elles ont deux origines : soit le dispositif mono-chromatique laisse passer des électrons dont l'énergie diffère de celle de l'accord, soit les électrons sélectionnés ne sont pas tous utilisés.

Les monochromateurs d'électrons ont une bande passante d'autant plus large que les aberrations sont grandes. Ces aberrations sont dûes en majeure partie aux grands angles d'entrée des électrons dans les monochromateurs, et les sélecteurs cylindriques (P) y sont plus sensibles que les sélecteurs sphériques (M). On peut toujours réduire ce type d'aberration au détriment du signal utile.

Cette perte de signal est encore accentuée par les aberrations des optiques électroniques dont la principale est l'aberration sphérique; en effet, une partie des électrons n'est pas focalisée au point image qui nous intéresse (fente d'entrée des monochromateurs, cible).

Il en résulte que l'on recherche toujours un compromis entre la meilleure résolution et le meilleur signal et que cela peut conduire pour les faibles sections efficaces à de très longs

temps d'acquisition des mesures. (jusqu'à 48 h. et plus).

Toutefois la résolution est encore limitée pour d'autr raisons et on ne peut pas l'améliorer indéfiniment même au prix de la perte de signal.

E 2 . Champs perturbateurs.

La résolution d'un monochromateur d'électrons étant reliée à ses propriétés géométriques, il convient que les trajectoires des électrons en cours d'analyse ne soient pas déviés par des champs parasites.

Le champ magnétique terrestre et les champs accidentel des instruments de mesure et de contrôle sont donc écrantés globalement par un blindage ferromagnétique à forte susceptibili du type mu-métal. Toutes les pièces placées à l'intérieur de ce blindage doivent être amagnétiques à latempérature ambiante (alliage cupronickel ou Arcap, cuivre, laiton, aluminium). Le champ résiduel est alors inférieur à 5 milligauss.

La charge d'espace est une source de champélectrique gênante et doit donc être évitée dans le sélecteur. C'est donc elle qui limite généralement l'intensité du faisceau incident, ce problème n'existant pas avec l'analyseur des électrons diffus

Toute surface isolante en vue des zones d'analyse doit être évitée, car même en présence de peu d'électrons elle se charge et crée des champs électrostatiques parasites. En particulier, les surfaces métalliques doivent être particulièrement propres pour pouvoir collecter les électrons et non les fixer sur des impuretés isolantes adsorbées par ces surfaces. C'est pourquoi dans le dispositif de PARIS, les électrons passan près des parties métalliques,un étuvage est nécessaire.

Un manquement à l'une quelconque de ces conditions se fait durement sentir sur la résolution dans les spectres de niveaux. Par contre, s'il est localisé dans un seul monochromate il ne se fait pratiquement pas sentir en fonction d'excitation.

Cependant la fonction d'excitation peut être gravement altérée si le centre de collision n'est pas à un potentiel suffi samment uniforme. En effet l'énergie de la collision est déterminée par la post-accélération subie par les électrons à leur

sortie du sélecteur. Si deux de ces électrons quittent le sélecteur avec la même énergie mais provoquent une collision en deux points dont le potentiel électrostatique diffère de ΔV, leur énergie de collision diffère de $e\Delta V$. Cet effet est sensible lors du relevé d'une fonction d'excitation, mais n'affecte pas un spectre de perte d'énergie puisque cette différence ΔV est éliminée lors de l'accélération ou décéleration post collisionnelle qui précède l'analyse.

La région de collision est, par nécessité de construction d'une géométrie défavorable. En effet des objets saillants y pénètrent : tube d'éjection du gaz, collecteur du faisceau incident.

La forte anisotropie de cette région ne doit pas non plus influer sur le comportement des électrons diffusés; effet d'autant plus gênant leur énergie résiduelle est faible. En particulier le seuil d'excitation des niveaux peut être totalement inobservé à certains angles.

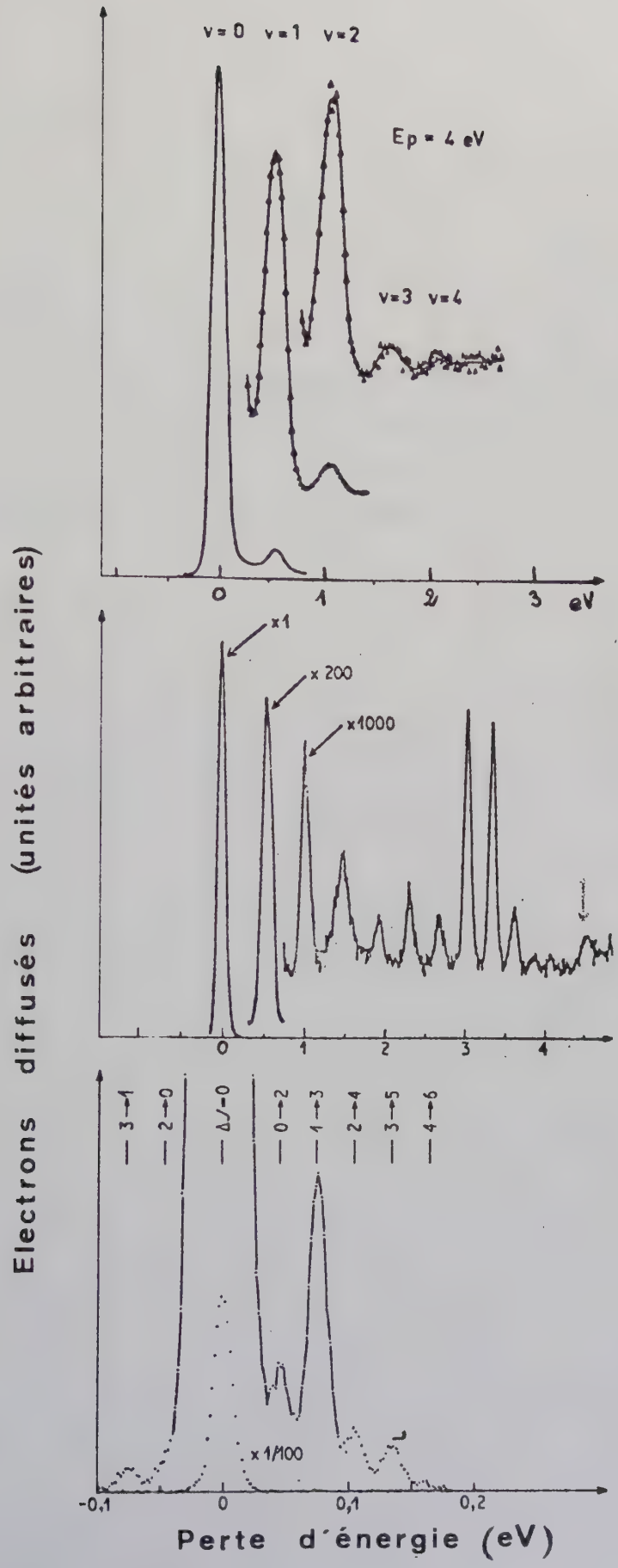
Pour éviter les champs parasites, dus aux inhomogénéités des surfaces, le centre de collision est soigneusement étuvé et les différences de potentiel de contact éliminées en recouvrant toutes les pièces en regard du centre de collision d'une couche conductrice de carbone (Aquadag).

Toutefois les potentiels appliqués sur les électrodes des optiques peuvent pénétrer très faiblement dans cette zone. Ils contribuent à augmenter l'efficacité de collection au seuil mais il a été vérifié expérimentalement qu'ils ne modifient ni l'énergie de la collision ni la répartition angulaire des électrons diffusés lorsque leur énergie résiduelle est supérieure à 0,2 eV.

Il va de soi que les potentiels appliqués doivent être parfaitement définis, leur incertitude devant être de l'ordre du milli volt, et leur dérive pratiquement nulle sur un fonctionnement de plusieurs jours ce qui est très important pour la détection des très faibles signaux.

E 3 Elargissement du à l'agitation thermique de la cible.

Lorsque la masse de l'électron est faible comparée à celle de la cible, c'est une bonne approximation de considérer que le centre de masse est fixe dans le laboratoire. Toutefois lorsque cette cible est légère comme l'hydrogène, une correction est



EHRHARDT et al

1968

COMER et READ

1971

Présent travail

Fig. II 5

F - Conclusion

L'obtention d'une bonne résolution est donc délicate et requiert outre une parfaite connaissance du dispositif expérimental beaucoup de méthode, de précision, et de patience. Un compromis est toujours nécessaire entre un signal acceptable pour obtenir les informations, et la résolution pour les différencier. Le cas de l'hydrogène est particulièrement favorable par rapport aux autres. Outre que ses niveaux rotationnels soient très espacés à cause de sa masse légère, cette molécule possède de grandes sections efficaces de collision.

On voit donc que pour entreprendre l'étude de la rotation des autres molécules il faudra améliorer considérablement les dispositifs existants, ou en trouver de nouveaux basés sur des principes plus raffinés. Cependant quoique la compétition pour avoir une meilleure résolution soit à mener sur bien des fronts, la figure II.5 montre que son amélioration rapide et continue nous laisse encore plein d'espoir.

CHAPITRE III

RESULTATS

A) Revue des connaissances antérieures à la présente étude.

A-1 Situation privilégiée de la molécule d'Hydrogène.

Quoique l'état électronique fondamental de l'hydrogène soit relativement simple à décrire avec ses deux électrons dans l'orbitale $1s\sigma$, le spectre des états électroniques de cette molécule est complexe et relativement mal connu en particulier au dessus de 14 eV. (SHARP, 1969).

Toutefois cette molécule jouit d'avantages exceptionnels quant à l'étude de l'excitation rotationnelle. En effet, la légèreté des noyaux leur permet de se mouvoir rapidement et donc les niveaux vibrationnels et rotationnels sont expérimentalement plus facile à étudier séparément.

De plus, seuls les quatre premiers niveaux rotationnels ont, à la température ambiante, une population significative et regroupant 99,7 % des molécules, réparties comme suit :

13,4 % dans l'état $J = 0$
66,8 % dans l'état $J = 1$
11,4 % dans l'état $J = 2$
8,1 % dans l'état $J = 3$

La symétrie de cette molécule entraîne comme pour toutes les molécules diatomiques homogènes, que les fonctions d'onde électroniques aient une parité déterminée et que les transitions rotationnelles accompagnées d'une conservation de la symétrie de l'état électronique initial ne peuvent s'accomplir que si ΔJ, la variation du nombre quantique de rotation, est paire. Ceci conduit à des spectres de transitions rotationnelles qui sont simples à interpréter. Aussi de nombreuses études liant l'excitation résonnante du nuage électronique et la rotation (ou la rotation-vibration) ont souvent été abordées tant sur le plan expérimental (EHRHARDT et LINDER, 1968; LINDER et SCHMIDT, 1971; LINDER Thèse 1969; WONG et SCHULZ, 1974) que théorique (HENRY et CHANG, 1972; ABRAM et HERZENBERG, 1969). Ces sujets sont aussi traités dans les articles de revue de GOLDEN etal (1971), TAKAYANAGI et ITIKAWA (1970), et SCHULZ (1973).

Un autre avantage de cette molécule est d'avoir l'isotope D_2 qui, tout en ayant la même description, a une masse très différent

Son étude permet d'observer très nettement les effets dus aux mouvements propres des noyaux.

A-2. Résonances observées dans l'excitation de la molécule d'Hydrogène.

La première orbitale vacante est σ_u 1s (ou 2pσ en notation d'atomes unis) et son occupation par un électron supplémentaire donne l'état fondamental $^2\Sigma_u^+$ de H_2^-. Une importante excitation rotationnelle et vibrationnelle (ERHARDT et LINDER,1968) (SCHULZ, 1964) laisse penser qu'à cet état est associée une résonance "shape" de très courte durée de vie aux environs de 2 eV (BARDSLEY et HERZENBERG, 1966) (ELIEZER étal 1967). Bien que la mesure de la distribution angulaire (LINDER et SCHMIDT, 1971) tende à confirmer cette interprétation, des calculs faits sans faire intervenir de résonance donnent aussi les mêmes comportements de la section efficace. (BREIG et LIN, 1965, TAKAYANAGI et GELTMANN, 1965).

RAITH et LAND (1972) ont observé, à l'aide d'une technique de temps de vol des structures à 24 m eV et 90 m eV d'énergie qu'ils ont interprétées comme des résonances, étayant ainsi les interprétations des expériences de "swarm" (essaim) faites par FROMMHOLD (1968) et KOURI et al (1969). Toutefois, comme il n'existe pas d'orbitale libre à cette énergie, cette interprétation ne semble pas convaincante.

Le premier état excité de H_2^- est un état répulsif de symétrie $^2\Sigma_g^+$ qui joue un rôle important dans l'attachement dissociatif aux environ de 10 eV (SCHULZ 1959, RAPP et al 1965).

A plus haute énergie, de nombreuses séries de résonances ont été observées. Nous limiterons notre intérêt à celles comprises entre 11 et 12,5 eV d'énergie incidente car beaucoup de résultats expérimentaux étaient inexpliqués avant notre étude. D'autres résonances situées à des énergies encore plus élevées ont été observées et ont été passées en revue par SCHULZ (1973).

A-3. Difficultés d'interprétation des résonances observées dans la zone d'énergie 11-12,5 eV.

Ces résonances sont du type "coeur excité" et ont comme voie de sortie les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels qui leur sont inférieurs en énergie soit

l'état électronique fondamental $X\,^1\Sigma_g^+$
le continuum dû à l'état répulsif $b\,^3\Sigma_u^+$
l'état électronique $B\,^1\Sigma_u^+$

A mesure que le nombre quantique de vibration de l'ion négatif s'élève, ces niveaux vibrationnels peuvent aussi se manifeste dans les voies de sorties qui s'ouvrent $C\,^1\Pi_u$ et $c\,^3\Pi_u$

ELIEZER et al (1967) ont déterminé théoriquement six états de la molécule H_2 et dans la région d'énergie considérée (11 - 12,5 eV) ont trouvé quatre états de symétrie $^2\Sigma_g^+$, les seuls états de symétrie $^2\Sigma_u^+$ étant en dehors de cette zone (3 eV et 14 eV).

La première observation de ces résonances remonte à 1964 et fut effectuée par KUYATT et al. Ces résonances furent rapidement confirmées par d'autres auteurs (GOLDEN et BANDEL 1965, MENENDEZ et HOLT (1966) mais ce fut KUYATT (KUYATT et al 1966) qui mit en évidence plusieurs séries dans H_2 et ses isotopes.

Dans H_2 deux séries qui n'apparaissent pas avec la même intensité (contrairement à HD) furent baptisées "série forte" et "série faible". Cette nomenclature fut jugée inadéquate par WEINGARTSHOFER et al (1970) qui les ont alors appelées séries I et II. Ils les ont étudiées de façon détaillée dans différentes voies de sortie et ont suggéré les symétries des ions négatifs à partir des dépendances angulaires observées. Mais le travail le plus important fut effectué dans ce domaine par COMER et READ (1971) qui observèrent une nouvelle série dans les très hauts niveaux de vibration de l'état fondamental (série b) et proposèrent les courbes de potentiel et les symétries des ions négatifs.

Leur étude menée sur H_2 et D_2 et les résultats antérieurs ont conduit SCHULZ (1973) à proposer en tout cinq séries qui sont présentées dans la table I et discutées ci-après.

Série "a".

La série "a" ou série "forte" de KUYATT et al (1966) ou série "I" de WEINGARTSHOFER et al (1970) qui est la principale responsable des structures observées en transmission (SANCHE et SCHULZ 1972) est aussi celle observée dans les niveaux vibrationnels de l'état fondamental .

Les mesures des énergies et espacement des niveaux vibrationnels de cet ion négatif, ainsi que leur rapport de branchement ont permis à COMER et READ (1971) de déterminer les paramètres de MORSE pour la courbe de potentiel.

Dans les niveaux de vibration supérieurs à $v = 3$ $(X\,^1\Sigma_g^+)$ où la diffusion est purement résonnante, le comportement angulaire des structures observées fut trouvé isotrope à quelques déviations systématiques près (au dessus de 12,5 eV) pouvant être dues à d'autres résonances qui commencent dans cette région d'énergie. Ce comportement angulaire d'onde "s" permet d'assigner la symétrie $^2\Sigma_g^+$ à l'ion négatif et vraisemblablement $^1\Sigma_g^+$ en invoquant la conservation de la multiplicité totale du système molécule + électron incident. La durée de vie de cet ion négatif fut estimée à 2.10^{-14}s correspondant à une largeur apparente de 40 meV.

Quelques points restaient toutefois énigmatiques : en particulier un déplacement systématique de la position en énergie des niveaux de vibration de l'ion négatif en fonction du niveau vibrationnel dans lequel il était observé, fut interprété comme un comportement analogue, quoique beaucoup plus faible, aux déplacements des structures observées dans l'azote moléculaire à 2 ou 3 eV.

D'autre part WEINGARTSHOFER et al (1970) avaient remarqué qu'il est difficile d'expliquer l'évolution si rapide du profil d'une structure à l'autre dans cette série de résonances, ce qui n'est pas le cas dans les autres séries observées dans N_2, CO, NO CO_2, par exemple.

Enfin LINDER et SCHMIDT (1971) ont observé que l'excitation rotationnelle ($\Delta J = 2$) est plus importante à l'énergie de la résonance qu'ailleurs, ce qui indiquait que cette excitation rotationnelle devait être en partie résonnante. Ceci n'est explicable que si une onde $l = 2$ participe de façon significative à la résonance, auquel cas la distribution angulaire des électrons diffusés ne serait plus isotrope

Série "b".

La série "b" n'a été observée que par COMER et READ(1971) dans l'excitation des hauts niveaux vibrationnels de l'état fondamental.

désignation de la série	Auteurs	autre désignation	énergie du 1er niveau observé	voies étudiées	symétrie proposée	Largeur maximum eV	Distance d'équilibre (Å)
a	KUYATT et al 1966	série forte	11.28	transmission			
	WEINGARTSHOFER et al 1970	série I	11.30	$X\,^1\Sigma_g^+$ $0 \leq v \leq 5$ $b\,^3\Sigma_u^+$, $C\,^1\Pi_u$ $c\,^3\Pi_u + a\,^3\Sigma_g^+$	$^2\Sigma_g^+$	0.040	
	COMER et READ 1971		11.30	$X\,^1\Sigma_g^+$ $0 \leq v \leq 11$	$^2\Sigma_g^+$	0.045	0.97
	SANCHE & SCHULZ 1973		11.32	transmission			
b	COMER & READ 1971			$X\,^1\Sigma_g^+$ $v \geq 8$	$^2\Sigma_g^+$	0.030	1.175
c	KUYATT et al 1966	série faible	11.46	transmission			
	COMER et READ 1970		11.45*	D_2 $X\,^1\Sigma_g^+$	$^2\Pi_u$		0.97
	SANCHE & SCHULZ 1973		11.43	transmission			
d	WEINGARTSHOFER et al 1970	série I	11.30	$B\,^1\Sigma_u^+$ $v=0,1,2$ $c\,^3\Pi_u + a\,^3\Sigma_g^+$ $C\,^1\Pi_u$	$^2\Sigma_g^+$	symétrie $^2\Pi_g$ proposé par COMER et READ 1971	
e	WEINGARTSHOFER et al. 1970	série II	11.50	$B\,^1\Sigma_u^+$ $v=1,2$ $c\,^3\Pi_u + a\,^3\Sigma_g^+$ $C\,^1\Pi_u$	$^2\Sigma_g^+$	symétrie $^2\Delta_g$ proposé par COMER et READ 1971	

* Valeur déduite des mesures effectuées dans D_2

T A B L E III 1

Son espacement vibrationnel plus faible et son apparition dans les hauts niveaux de vibration indique que la courbe de potentiel moléculaire est moins profonde et possède une distance internucléaire d'équilibre plus grande (1.175 Å) que l'ion négatif correspondant à la série "a". Ceci suggère que cet ion négatif est bâti à partir de l'état $B\,^1\Sigma_u^+$ qui serait donc l'état parent de cette résonance avec une énergie de liaison (affinité électronique) de 0,25 eV environ.

La mesure angulaire des électrons diffusés à partir de cet état résonnant indique qu'il s'agit d'un état $^2\Sigma_g^+$, certainement l'un de ceux calculés par Eliezer et al (12) quoique ces derniers l'aient trouvé à une énergie plus élevée (affinité électronique négative).

La durée de vie de cet ion négatif conduirait à une largeur de 30 meV ce qui est dans les limites de la résolution expérimentale.

Cette série n'a pas été étudiée dans notre travail.

Série "c".

La série "c",qui pourrait être la série faible de KUYATT et al (1966) est observée dans l'excitation des niveaux vibrationnels de D_2 par Comer et Read. Toutefois, ils ne l'ont pas observée dans H_2 bien que leurs calculs prévoient une intégrale de recouvrement plus favorable dans ce cas. La distance internucléaire à l'équilibre est la même que celle de la série "a",mais l'espacement vibrationnel est plus faible.

Le comportement angulaire des électrons diffusés suggère une symétrie $^2\Pi_u$ pour cet ion négatif.

Série "d".

La série "d" a été introduite pour expliquer des dépendances angulaires différentes de structures observées dans les voies de sortie $X\,^1\Sigma_g^+$ et $B\,^1\Sigma_u^+$. En effet, la position et l'espacement vibrationnel permet de faire coïncider la série I de WEINGARTSHOFER et al (1970) observée dans l'état $B\,^1\Sigma_u^+$ avec la série "a" observée dans l'état $X\,^1\Sigma_g^+$. Cette dernière possédant une symétrie $^2\Sigma_g^+$ et formée par des ondes incidentes $l = o$ doit être observées de façon isotrope quelle que soit la symétrie de la voie de sortie. Une série "d" a donc été proposée par COMER et READ (1971) pouvant d'après eux coïncider avec la série "c" si on admet une erreur de calibration dans l'observation de WEINGARTSHOFER.

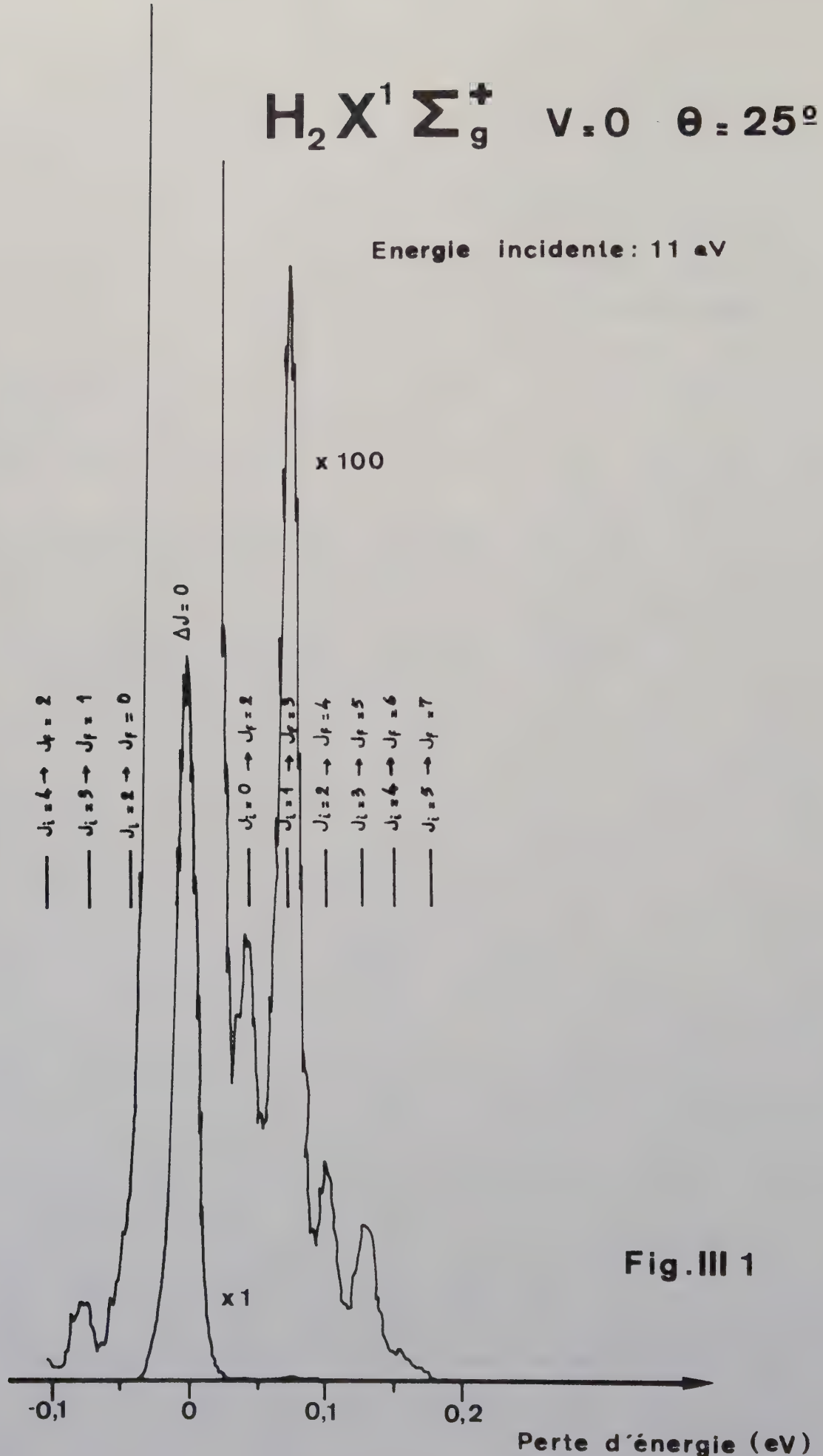

$H_2 X^1 \Sigma_g^+$ V=0 θ=25°
Energie incidente: 11 eV
x 100
x 1
ΔJ=0
$J_i=4 \rightarrow J_f=2$
$J_i=3 \rightarrow J_f=1$
$J_i=2 \rightarrow J_f=0$
$J_i=0 \rightarrow J_f=2$
$J_i=1 \rightarrow J_f=3$
$J_i=2 \rightarrow J_f=4$
$J_i=3 \rightarrow J_f=5$
$J_i=4 \rightarrow J_f=6$
$J_i=5 \rightarrow J_f=7$
-0,1
0
0,1
0,2
Perte d'énergie (eV)

Fig. III 1

Série "e".

La série II ou série "faible" est aussi observée de façon anisotrope dans la voie $B^1\Sigma_u^+$. De plus elle a un espacement vibrationnel qui correspond à celui de la série "c" observée par COMER et READ dans D_2. Mais son énergie différente suggère une cinquième série "e". De nouveau une erreur de calibration peut faire coïncider "c" et "e", mais alors dans ce cas, cette dernière est nécessairement autre que la série "d".

A4 - Conclusion

En conclusion, la situation semblait particulièrement confuse et les études précises effectuées par COMER et READ (1971) et WEINGARTSHOFER (1970) appelaient à des éclaircissements. En effet, quelque soient les auteurs, jamais aucun d'entre eux n'avait observé simultanément plus de deux séries et il fallait jusqu'à cinq états résonnants pour tout expliquer !

En fait dans les précédentes expériences la résolution était de loin insuffisante pour séparer les voies des résonances, ce qui rendait difficile l'interprétation des phénomènes observés. Avec la résolution dont nous disposons, il a été possible d'étudier plus en détail ces différentes résonances et de lever en partie toutes les difficultés.

B - RESULTATS

Quand on peut distinguer les transitions rotationnelles, on dispose d'un avantage exceptionnel par rapport aux expériences courantes de spectroscopie par diffusion électronique, car, pour l'étude d'une résonance, on connaît aussi bien la voie d'entrée que la voie de sortie du processus observé.

Un grand nombre de voies différentes s'offre alors pour l'étude des résonances. Notre étude a donc été limitée et notre choix a été guidé essentiellement par la recherche d'un compromis entre la meilleure résolution, les signaux les plus intenses et l'étude des processus purement résonnants.

B1) ETUDE DU NIVEAU ELECTRONIQUE FONDAMENTAL

a) Premier niveau de vibration $v = 0$

La figure 1 montre pour un angle de 25° un spectre de perte d'énergie autour du pic élastique $\Delta J = 0$, et présente les voies de sortie constituées

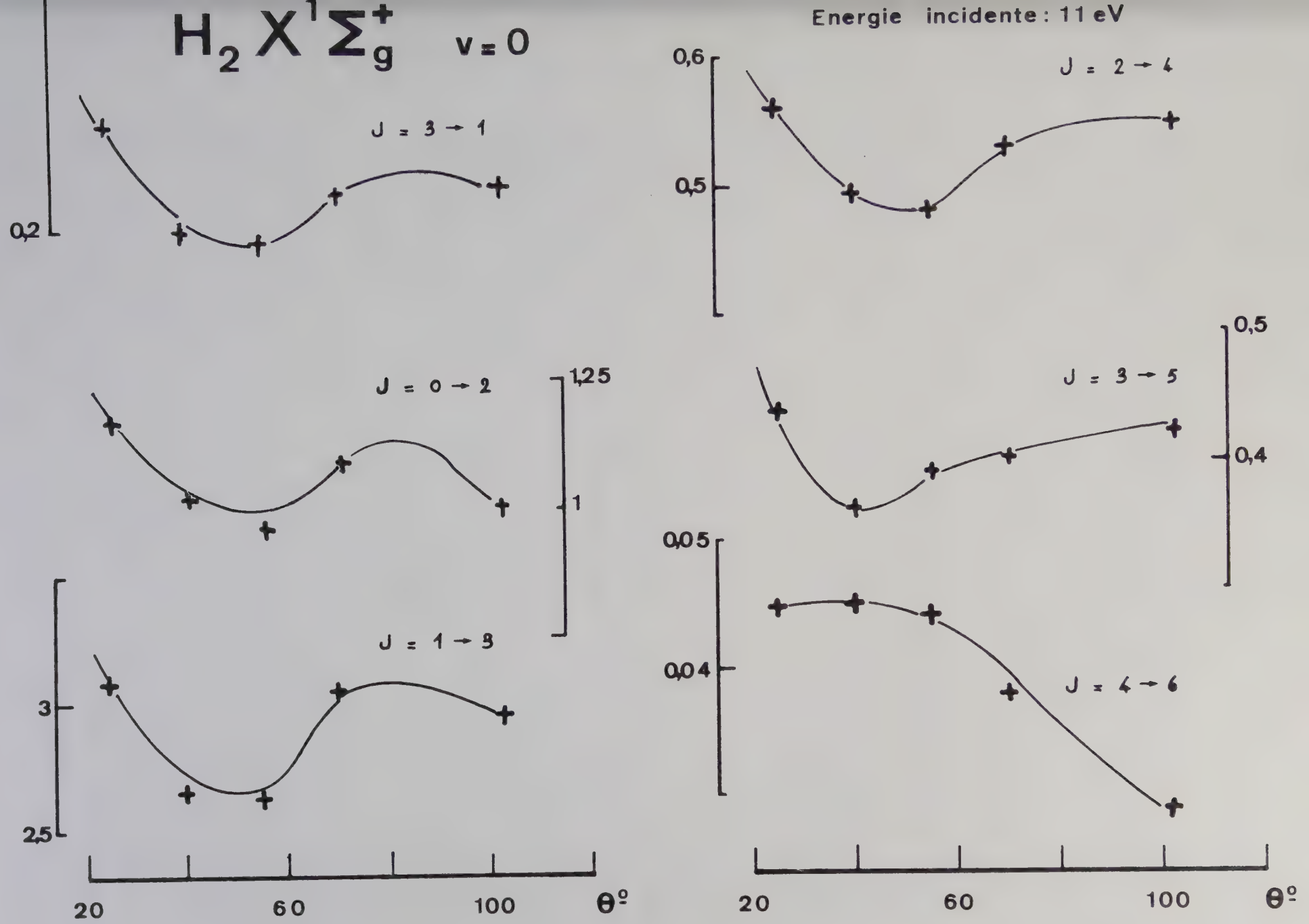
par l'état électronique $X\,^1\Sigma_g^+$ dans le niveau vibrationnel v = o. La très bonne résolution obtenue sur ce spectre (17 meV) permet de distinguer nettement les changements d'états rotationnels : à droite du pic élastique (branche Q, ΔJ = o quel que soit J) on observe la branche S (caractérisée par $\Delta J = +2$) et à gauche la branche O ($\Delta J = -2$). La branche U ($\Delta J = +4$) n'est pas visible sur ce spectre, sa section efficace étant trop faible. Elle fut pourtant étudiée une fois au cours de ce travail.

Il est à noter que, quoique la première raie J = 0 → J = 2 se situe à 44 meV du pic élastique, l'excellente résolution permet à peine de séparer ces deux raies à cause de l'exceptionnelle intensité du pic élastique (qui présente une hauteur de 13 mètres sur la figure 1 dilatée). Il est donc nécessaire que les ailes du pic élastique s'évanouissent rapidement. En observant le pic élastique de diffusion sur l'Hélium nous avons vérifié que le côté droit s'annulait franchement, mais il restait quelques contributions parasites sur le côté gauche, affectant sérieusement la branche "O", mais n'intervenant pas dans l'étude de la résonance.

Du fait de leur triple dégénérescence due au spin nucléaire, les niveaux impairs sont favorisés par rapport aux niveaux pairs. La fonction d'excitation de ces niveaux peut donc être étudiée, on y verra clairement les résonances. Par contre l'étude des niveaux de J pair est beaucoup moins aisée car une contribution des niveaux de J impairs n'y est pas négligeable. Elle ne fut possible que grâce à une déconvolution d'une série de spectres de perte d'énergie successifs, et a permis de vérifier la présence de résonances dans ces voies.

On peut donc étudier les résonances dans chacune des transitions apparaissant sur la figure 1. Mais on doit s'attendre à y trouver un fort processus non résonnant et donc des structures assez difficiles à interpréter. C'est toutefois ces canaux que nous avons d'abord étudiés car ils fournissent des signaux assez faciles à collecter.

La figure III.2. donne l'ordre de grandeur des sections efficaces différentielles des transitions rotationnelles



SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES 10^{-18} cm²/str

Fig. III 2

observées, pour une énergie de 11 eV. Ces valeurs ont été obtenues en déconvoluant des spectres de perte d'énergie obtenus à différents angles, et en normalisant le pic élastique sur les mesures de WEINGARTSHOFER et al (1970). Les sections efficaces différentielles pour les transitions rotationnelles ont une dépendance angulaire peu accusée comme le montre la figure 2.

α) Résonance dans les voies élastiques $v=0$, $\Delta J=0$

Il y a donc plusieurs processus superposés dus aux différents J, initiaux (J_i) et finaux (J_f)

La figure 3 montre les six membres vibrationnels de la série de résonance "a" pour un angle d'observation de 25°. Cette courbe a été redressée pour corriger l'effet chromatique bien particulier des optiques.

On remarque que le profil de ces résonances évolue très vite d'un membre à l'autre et que certaines de ces structures ne peuvent pas être assimilées à de simples profils de BEUTLER-FANO. En particulier, le 3ème membre à 11.92 eV présente d très nettes structures : un épaulement dans son flanc basse énergie et un creux accentué sur sa partie haute énergie. La position des résonances mentionnée sur cette figure a été obtenue à partir de l'observation d'autres voies de sortie.

On remarque que la série "c" n'y est pas visible de façon très nette.

β) Excitation purement rotationnelle

- Niveau $v = o$, $J_i = 1 \longrightarrow J_f = 3$

C'est la fonction d'excitation du plus grand pic de la branche S ($\Delta J = +2$) sur la figure 1. La figure 4 donne la variation de la section efficace différentielle correspondant à cette transition pour les angles de 90° et de 25°. A 90° les résonances sont pratiquement inexistantes, mais sont très prononcées à 25°.

La figure 5 montre ces résonances à différents angles avec une meilleure statistique. Elles y apparaissent avec une structure double très nette pour le premier membre plus complexe pour les suivants. La série " c" y est aussi présente.

La structure double du premier membre paraît être

provoquée par deux phénomènes causant le même déphasage, séparés par environ 40 meV. Ces deux séries sont appelées a_o et a_+ pour des raisons que nous exposerons plus loin.

Quoique très faibles à 90° (moins de 10% du signal) ces résonances sont toujours observées, mais apparaissent de façon différente pour a_+ et a_o , cette dernière n'étant pratiquement pas visible (fig.6).

- Niveau $v = o$, autres transitions $\Delta J = \pm 2$.

L'excitation des voies $J_i = 3 \longrightarrow J_f = 5$ et de $J_i = 3$ à $J_f = 1$ est montrée sur la figure 7 en comparaison avec celle de la voie précédente ($J_i = 1 \longrightarrow J_f = 3$). L'allure générale est la même mais les structures n'y apparaissent pas à la même énergie. Toutefois la statistique n'est pas suffisante pour donner avec précision la position de ces structures dans ces voies. Elles sont obtenues avec plus de précision dans les voies $v = 1$ et $v = 4$, présentées dans le paragraphe suivant.

A l'aide de la déconvolution des spectres de perte d'énergie nous avons vérifié que ces résonances apparaissent dans les transitions de J pair (fig.8). Sur cette figure, les flèches indiquent les positions en énergie des structures résonnantes telles qu'elles sont prévues par notre interprétation donnée dans le chapitre suivant.

β) Excitation vibrationnelle et rotationnelle.

Présentation des spectres de perte d'énergie.

Comme la mesure des dépendances angulaires n'est significative que si le processus de diffusion est purement résonnant, nous avons été conduits à étudier des niveaux vibrationnels plus élevés, chacun d'entre eux offrant naturellement les mêmes branches rotationnelles que le niveau $v = o$, comme le montrent les figures 9 ($v = 2$) et 10 ($v = 4$).

Il est à noter que la résolution obtenue sur ces spectres paraît être moins bonne. C'est en partie exact, car la faiblesse des signaux observés nécessitent un faisceau incident d'électrons plus important qui dégrade la résolution. Toutefois on doit remarquer que la branche Q ($\Delta J = o$) est composée par des raies voisines et non plus superposées comme c'est le cas pour le niveau $v = o$, l'interaction rotation-vibration étant

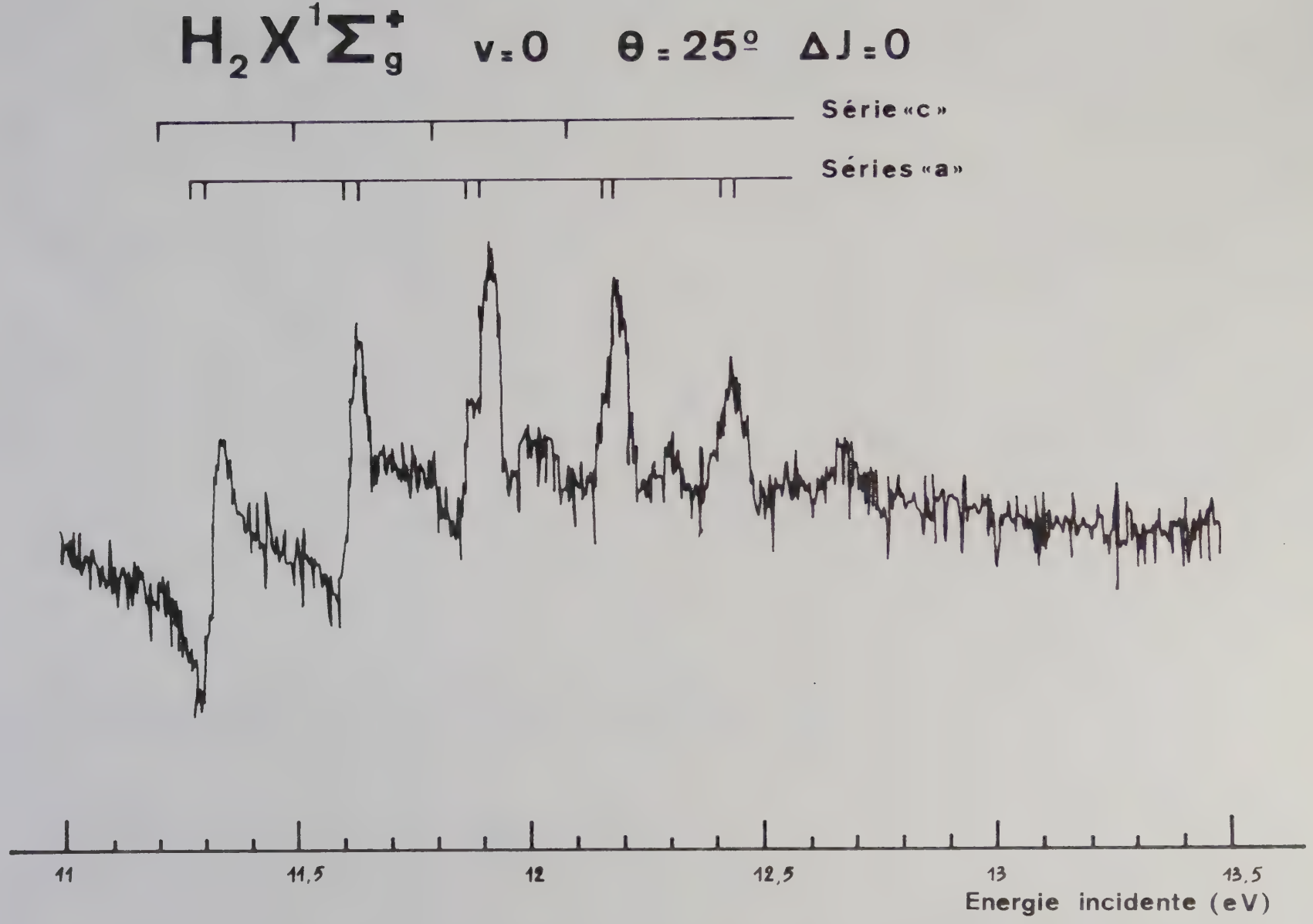

$H_2 X\,^1\Sigma_g^+$ v=0 θ=25° ΔJ=0
Série «c»
Séries «a»
11
11,5
12
12,5
13
13,5
Energie incidente (eV)

Fig.III 3

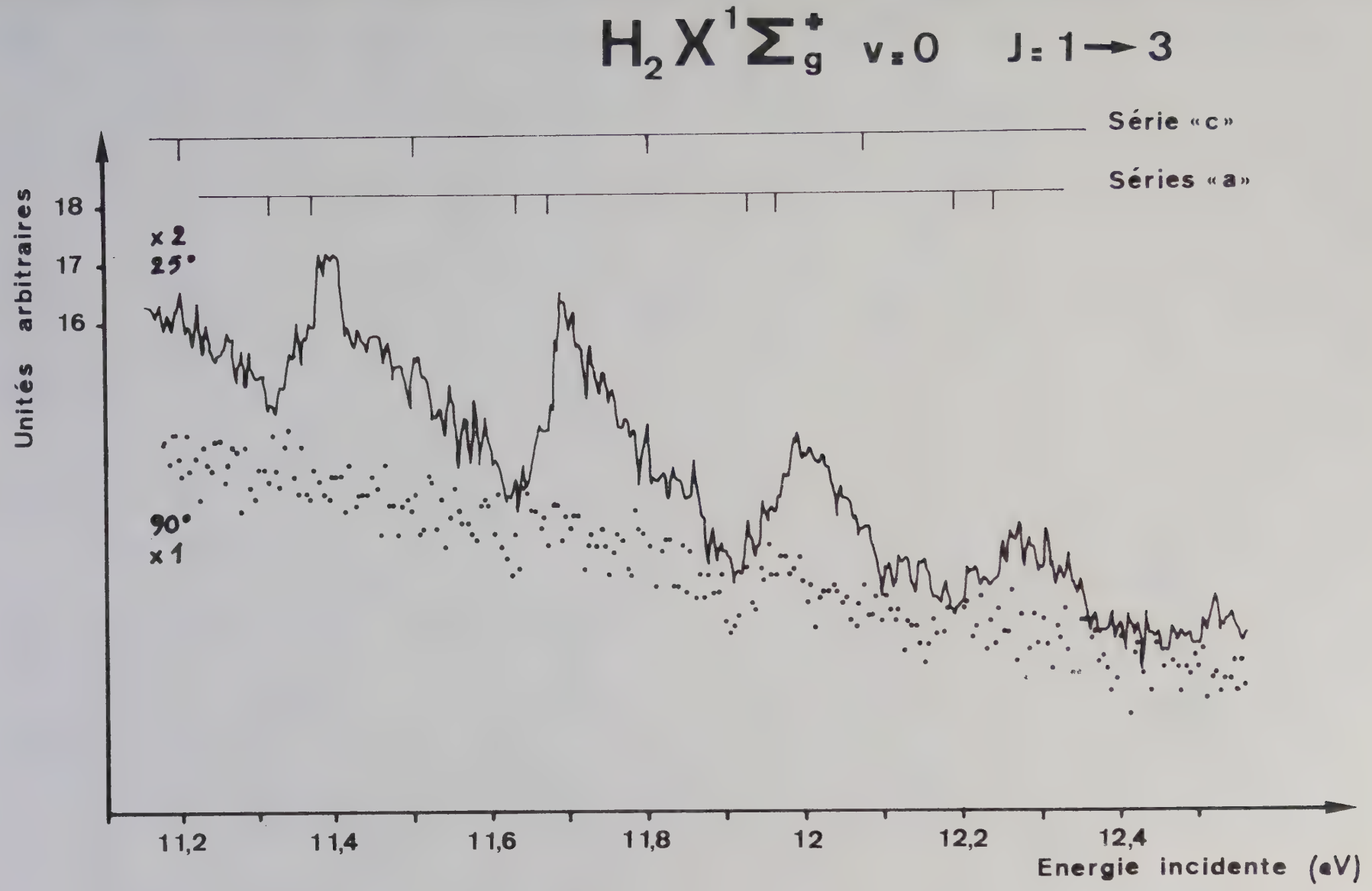

$H_2 X\,^1\Sigma_g^+$ v=0 J: 1→3
Série «c»
Séries «a»
Unités arbitraires
18
17
16
x 2
25°
90°
x 1
11,2
11,4
11,6
11,8
12
12,2
12,4
Energie incidente (eV)

Fig. III 4

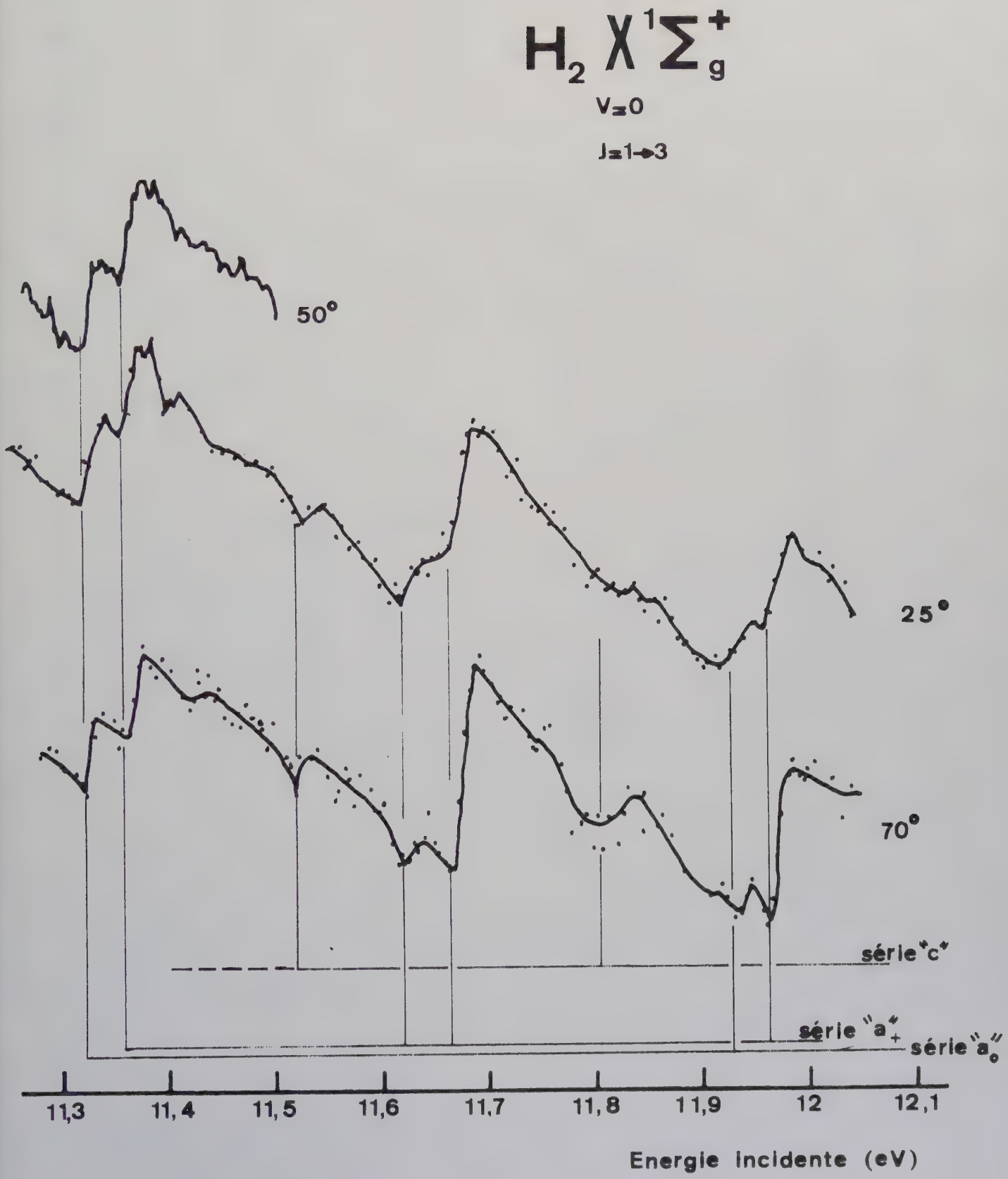

$H_2\ X\,^1\Sigma_g^+$
V=0
J=1→3
50°
25°
70°
série "c"
série "a''_+"
série "a''_o"
11,3
11,4
11,5
11,6
11,7
11,8
11,9
12
12,1
Energie incidente (eV)

Fig. III 5

$H_2\ X^1\Sigma_g^+$

V = 0 θ = 90°

J = 1 → 3

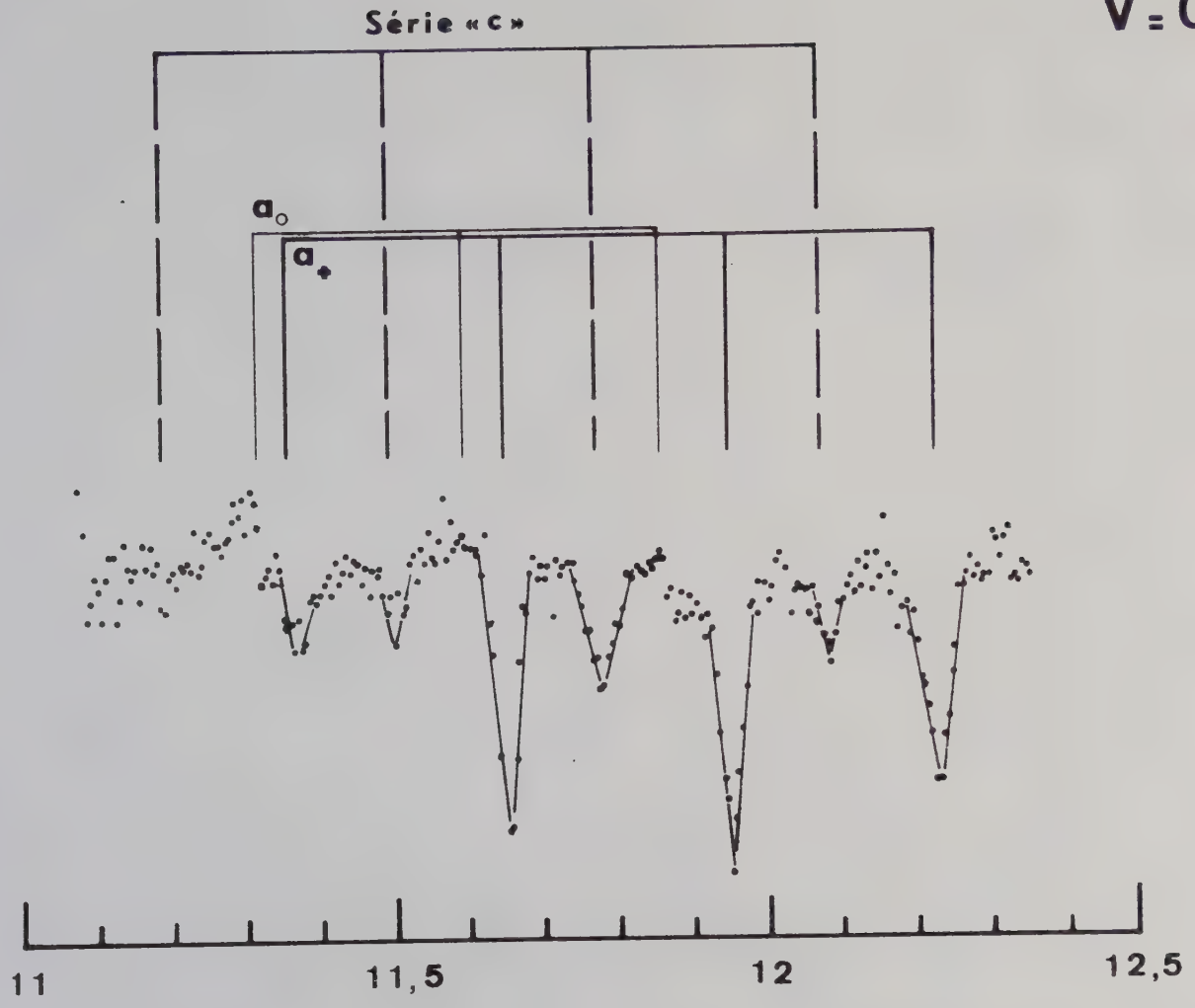


Fig. III 6

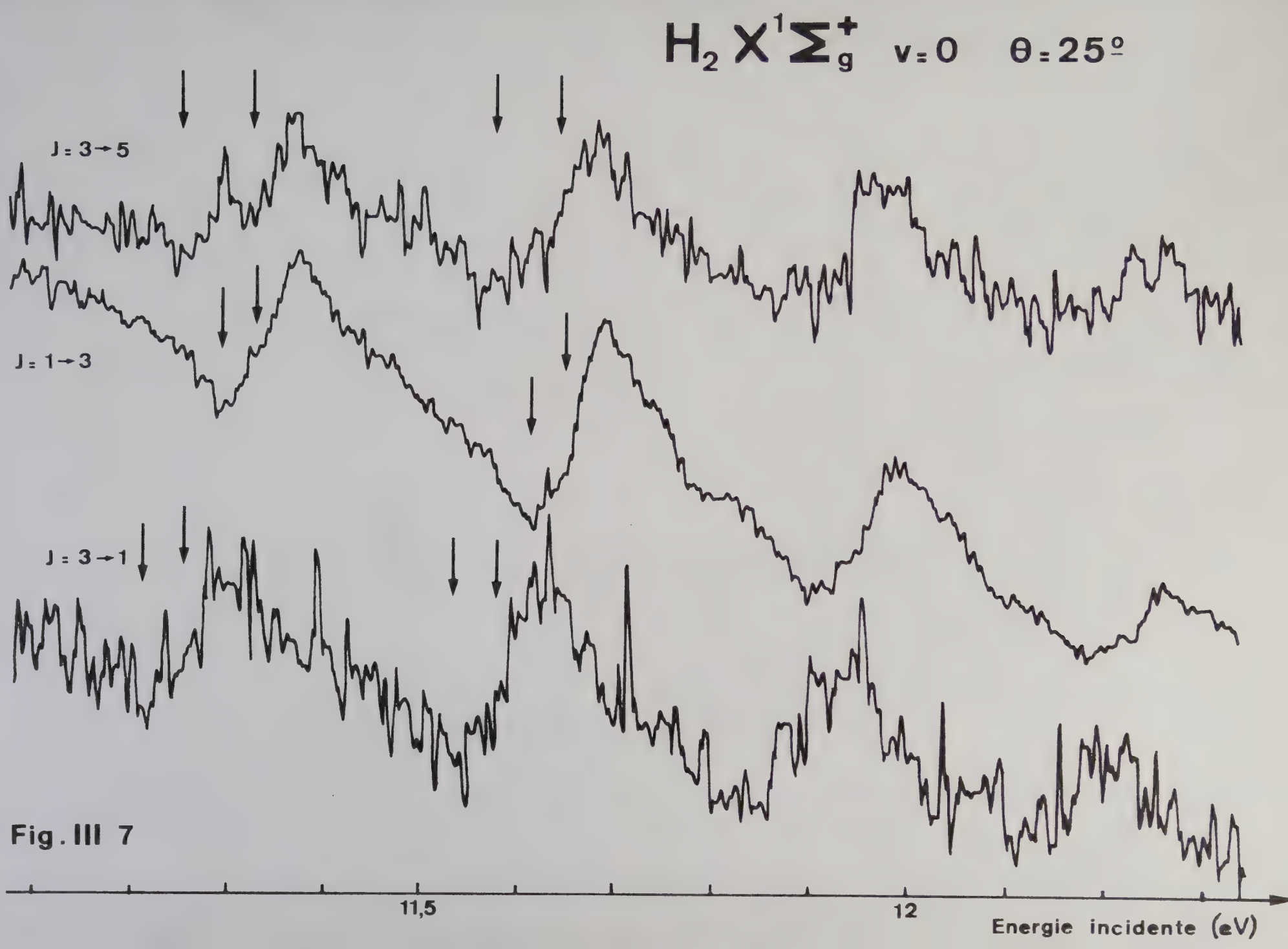


Fig. III 7

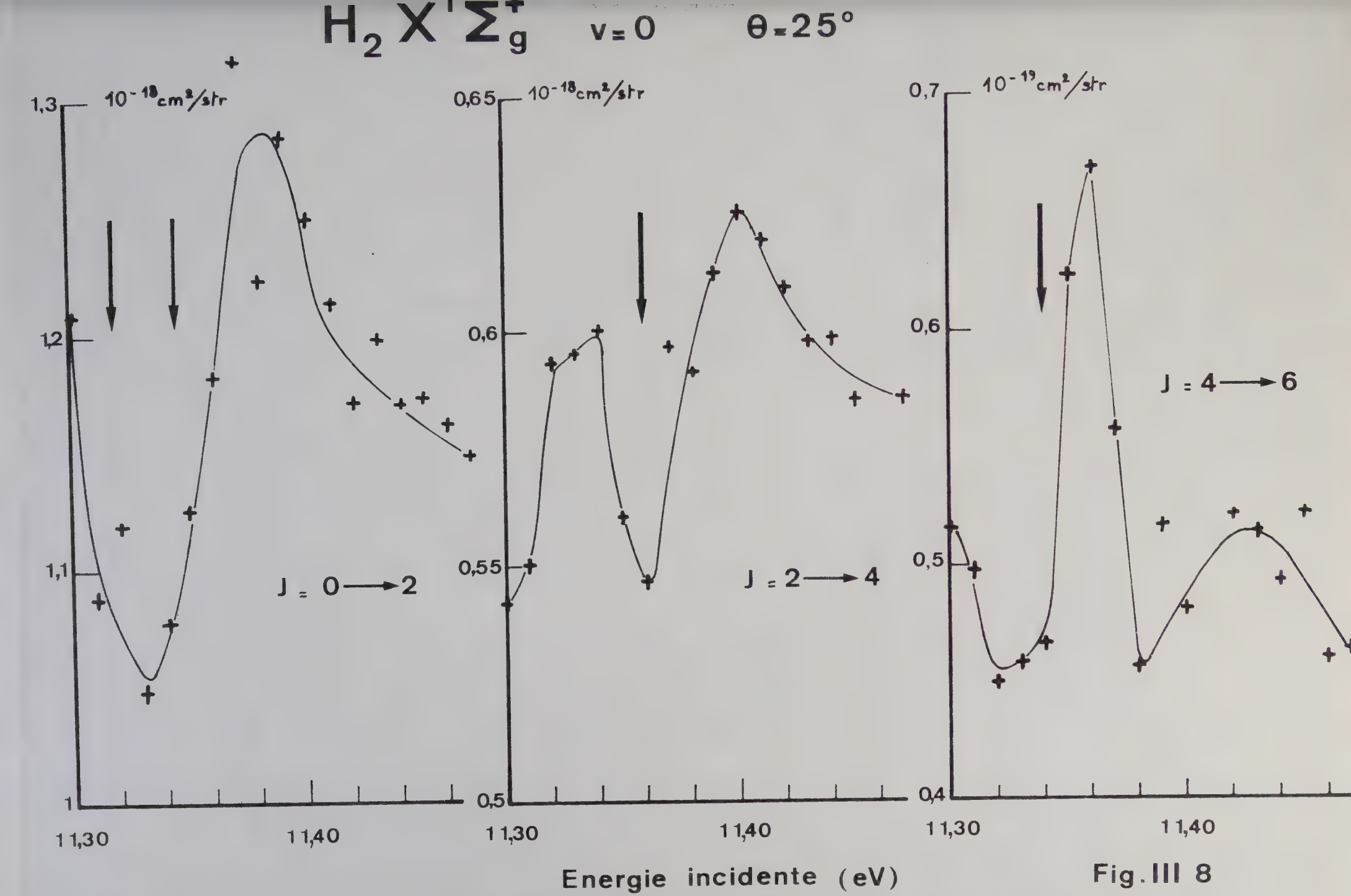

$H_2 X^1\Sigma_g^+$ v=0 θ=25°
1,3
10⁻¹⁸cm²/str
1,2
1,1
1
J = 0 → 2
11,30
11,40
0,65
10⁻¹⁸cm²/str
0,6
0,55
0,5
J = 2 → 4
11,30
11,40
0,7
10⁻¹⁹cm²/str
0,6
0,5
0,4
J = 4 → 6
11,30
11,40
Energie incidente (eV)

Fig. III 8

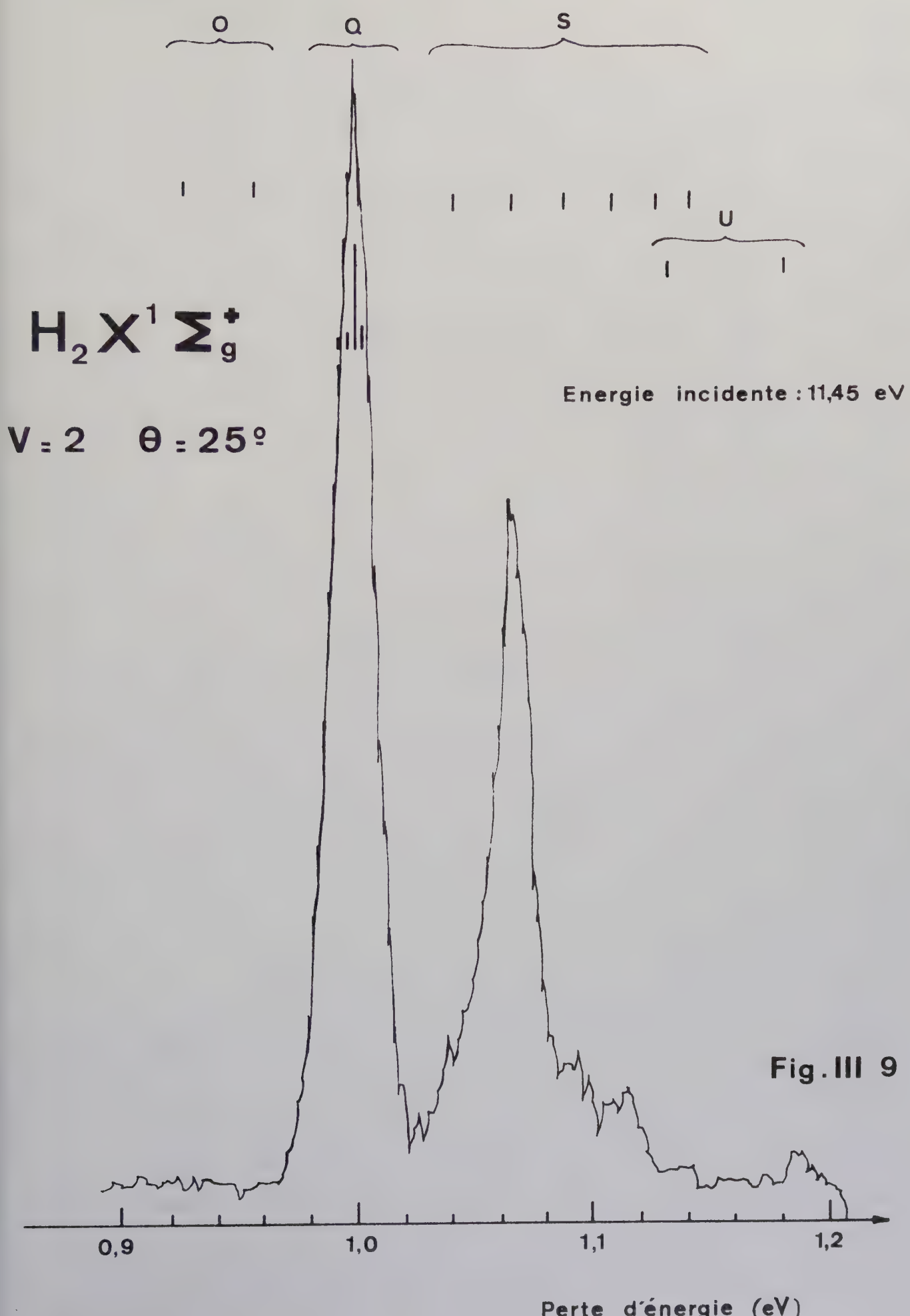

O
Q
S
U
$H_2 X^1 \Sigma_g^+$
V = 2 θ = 25°
Energie incidente : 11,45 eV
0,9
1,0
1,1
1,2
Perte d'énergie (eV)

Fig. III 9

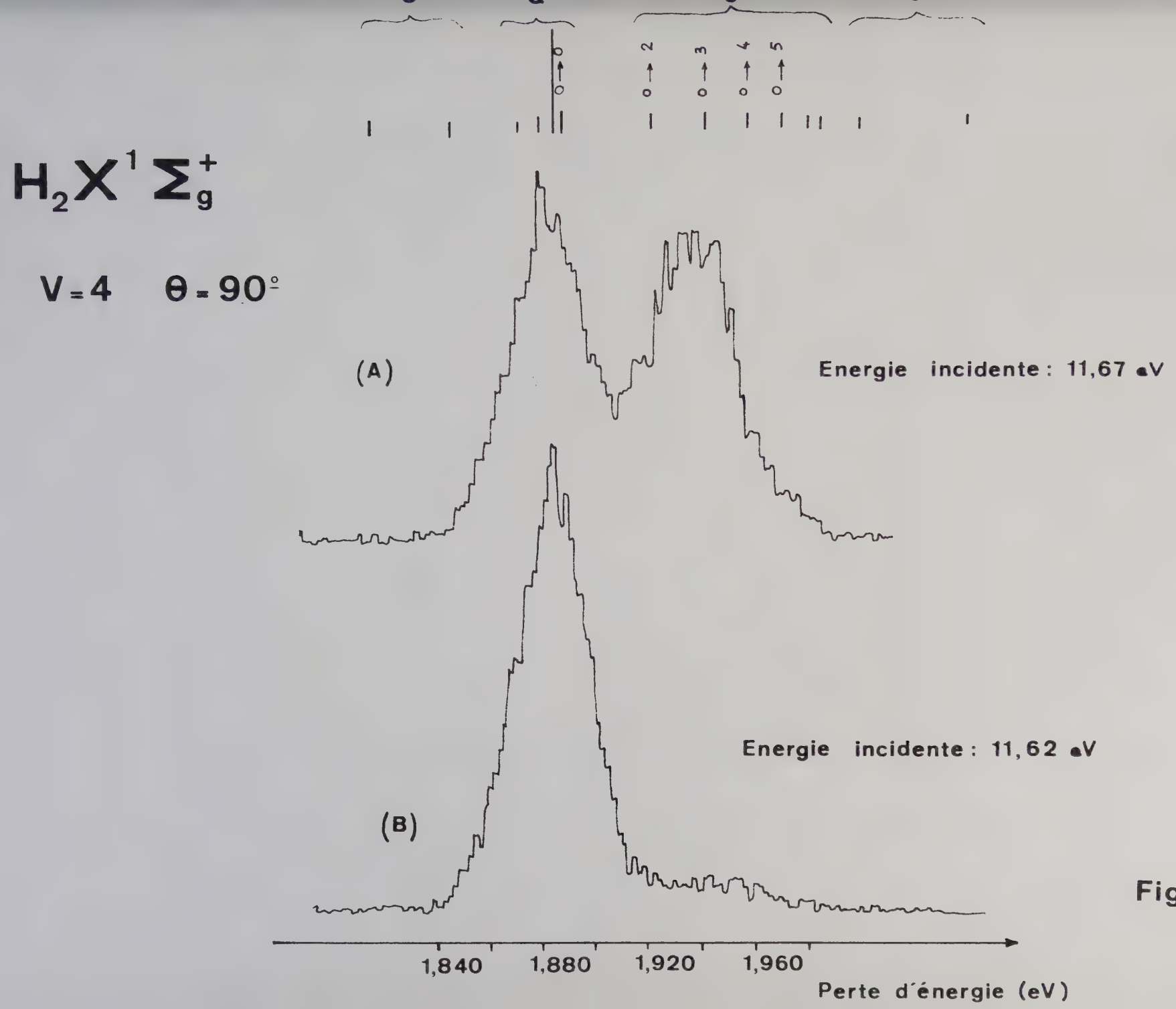

$H_2 X\,^1\Sigma_g^+$
V=4 θ=90°
0→0
0→2
0→3
0→4
0→5
(A)
Energie incidente : 11,67 eV
(B)
Energie incidente : 11,62 eV
1,840
1,880
1,920
1,960
Perte d'énergie (eV)

Fig.III 10

particulièrement importante pour la molécule d'hydrogène. Pour la branche Q, la densité de population qui influence directement l'intensité de la transition est représentée schématiquement par la hauteur des traits verticaux localisant les différents nombres quantiques de rotation J_i, J = 0 correspondant à la plus grande perte d'énergie.

- Niveau vibrationnel v = 1

Les études ont été principalement faites à 25° puisque le dédoublement des structures n'apparaît pas nettement à 90° comme l'on a pu le remarquer dans le canal v = 0 (J=1 → 3) (fig.6) ce qui est encore le cas pour le canal v = 1 (fig.11).

Par contre à 25° ainsi qu'aux autres angles, les structures doubles sont toujours nettement présentes et un très long temps d'accumulation a permis d'observer avec une bonne statistique la région des résonances dans les trois voies $\Delta J = 0$, $J = 1 \rightarrow 3$ $J = 3 \rightarrow 5$ (fig. 12). Alors qu'aucune structure double ne peut facilement être décelée dans la voie $\Delta J = 0$ qui contient tous les processus, on remarque toutefois que chaque membre vibrationnel présente encore un profil extrêmement différent.

Dans les voies $J = 1 \rightarrow 3$ et $J = 3 \rightarrow 5$ les structures doubles sont clairement observées pour les deux premiers membres vibrationnels de la série a, beaucoup moins bien pour les membres suivants. L'étude précise a donc porté essentiellement sur le premier membre et la figure 13 le montre en détail à 25° pour les 6 voies suivantes :

a) $\Delta J = 0$, b) $J_i = 1 \rightarrow J_f = 3$, c) $J_i = 3 \rightarrow J_f = 5$,

d) $J_i = 3 \rightarrow J_f = 1$ e) $J_i = 1 \rightarrow J_f = 5$ f) $J_i = 2 \rightarrow J_f = 0$

On remarque bien que les structures apparaissent à des énergies différentes suivant qu'elles sont observées dans une transition ou dans l'autre. Les positions marquées par des flèches sont celles prédites par notre interprétation donnée dans le chapitre suivant.

La série " c " n'y apparaît que faiblement.

- Niveau v = 2. (J = 1 → J = 3)

Dans ce niveau les résonances apparaissent sous la forme de pics mais il existe toujours une certaine contribution non résonnante comme le montre la figure 14. On y remarque l'évolution angulaire différente des deux pics a_+ et a_o du

premier membre de la série "a", leur hauteur relative variant en même temps que leur séparation diminue lorsque l'angle croît.

La série "c" est nettement visible à 11.50 eV, ainsi qu'un pic à 11.19 eV qui n'avait jamais été observé précédemment.

- Niveau v = 4

Dans ce canal les signaux sont beaucoup plus faibles mais le processus direct négligeable; la dépendance angulaire des pics est donc significative. De plus les résonances apparaissent sous forme de pics et leur énergie peut être plus facilement déterminée que sur un profil de FANO-BEUTLER.

Dans ces conditions, on peut parfaitement se rendre compte que les pics de la série "a" ont une origine complexe car dans la voie $\Delta J = 0$, montrée sur la figure 15, leur position en énergie varie avec l'angle. Cet effet est également sensible dans l'excitation des niveaux vibrationnels supérieurs, par exemple, les niveaux $v = 6$ et $v = 8$.

Ceci peut être expliqué par la présence des séries a_o et a_+ ayant des comportements angulaires différents. Avec une telle hypothèse on trouve que la série a_o a un comportement angulaire a peu près isotrope; malgré la grande incertitude due au chevauchement des deux séries, la série a_+ aurait un comportement angulaire donné par des points sur la figure 16a. La figure 16b montre le comportement angulaire de la série " c ".

La figure 17 montre de façon frappante la sortie privilégiée dans ces hauts niveaux de vibrations, des résonances a_o dans la voie $\Delta J = 0$, a_+ dans la voie $\Delta J = +2$ $(J_i = 1 \rightarrow J_f = 3)$ et une nouvelle série a_- qui apparaît dans la voie $\Delta J = -2$ $(J_i = 3 \rightarrow J_f = 1)$. Ici le dédoublement du niveau $v = 1$ de l'ion négatif, qui se manifeste dans les voies de sortie $v = 0$ et $v = 1$ de l'état fondamental, a complètement disparu.

Il est à noter aussi, la particulière intensité du pic situé à 11.19 dans le canal $J_i = 1 \rightarrow J_f = 3$. Dans ce même canal, de larges contributions résonnantes apparaissent comme un fond au dessous des pics.

LINDER et SCHMIDT (1971) ont étudié cette résonance et obtenu un spectre de perte d'énergie identique à celui montré

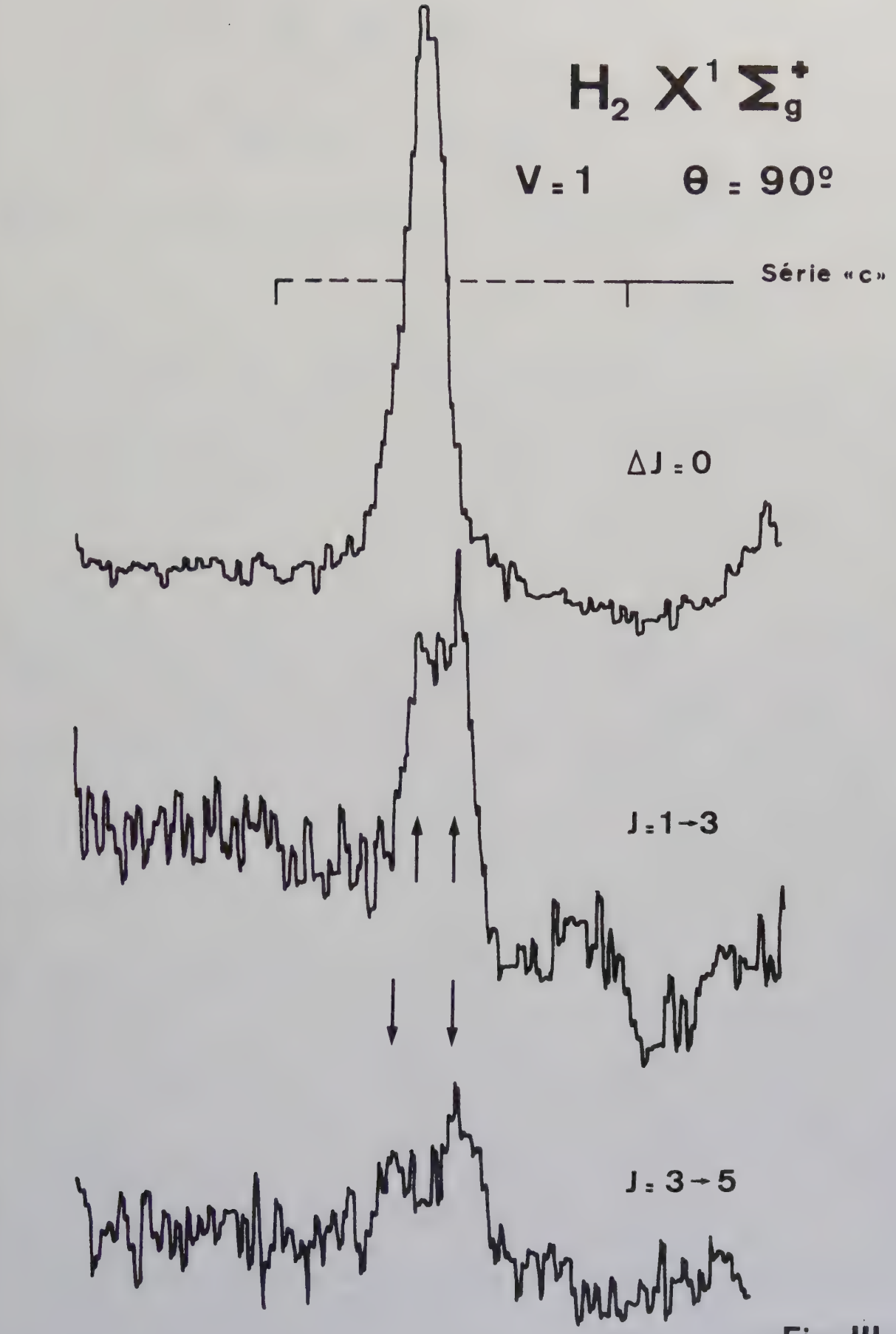

$H_2\ X^1\Sigma_g^+$
V = 1
θ = 90º
Série « c »
ΔJ = 0
J = 1→3
J = 3→5
11
11,5 Energie incidente eV

Fig. III 11

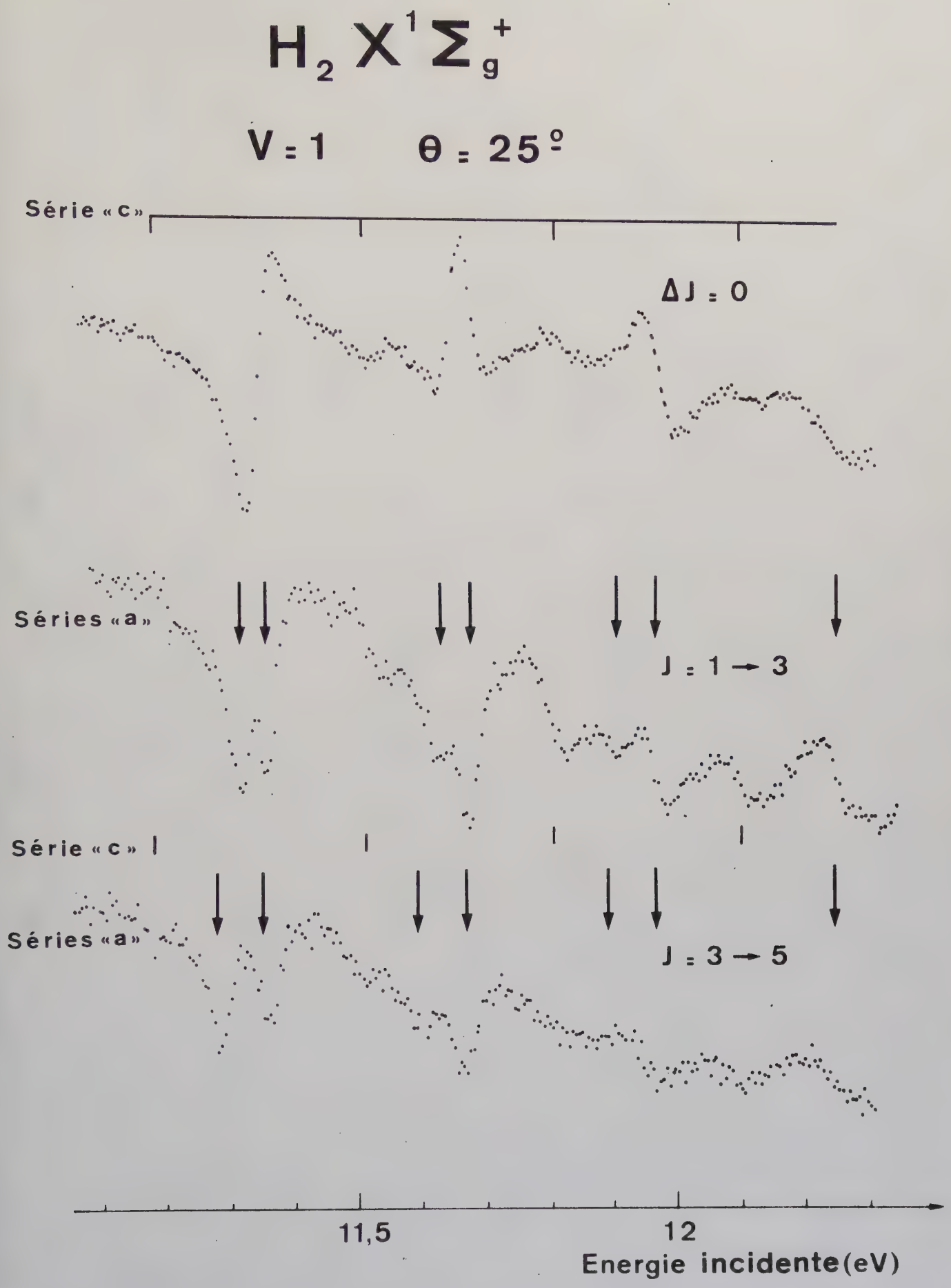

$H_2 X^1\Sigma_g^+$
V = 1 θ = 25°
Série « c »
ΔJ = 0
Séries « a »
J = 1 → 3
Série « c »
Séries « a »
J = 3 → 5
11,5
12
Energie incidente (eV)

Fig. III 12

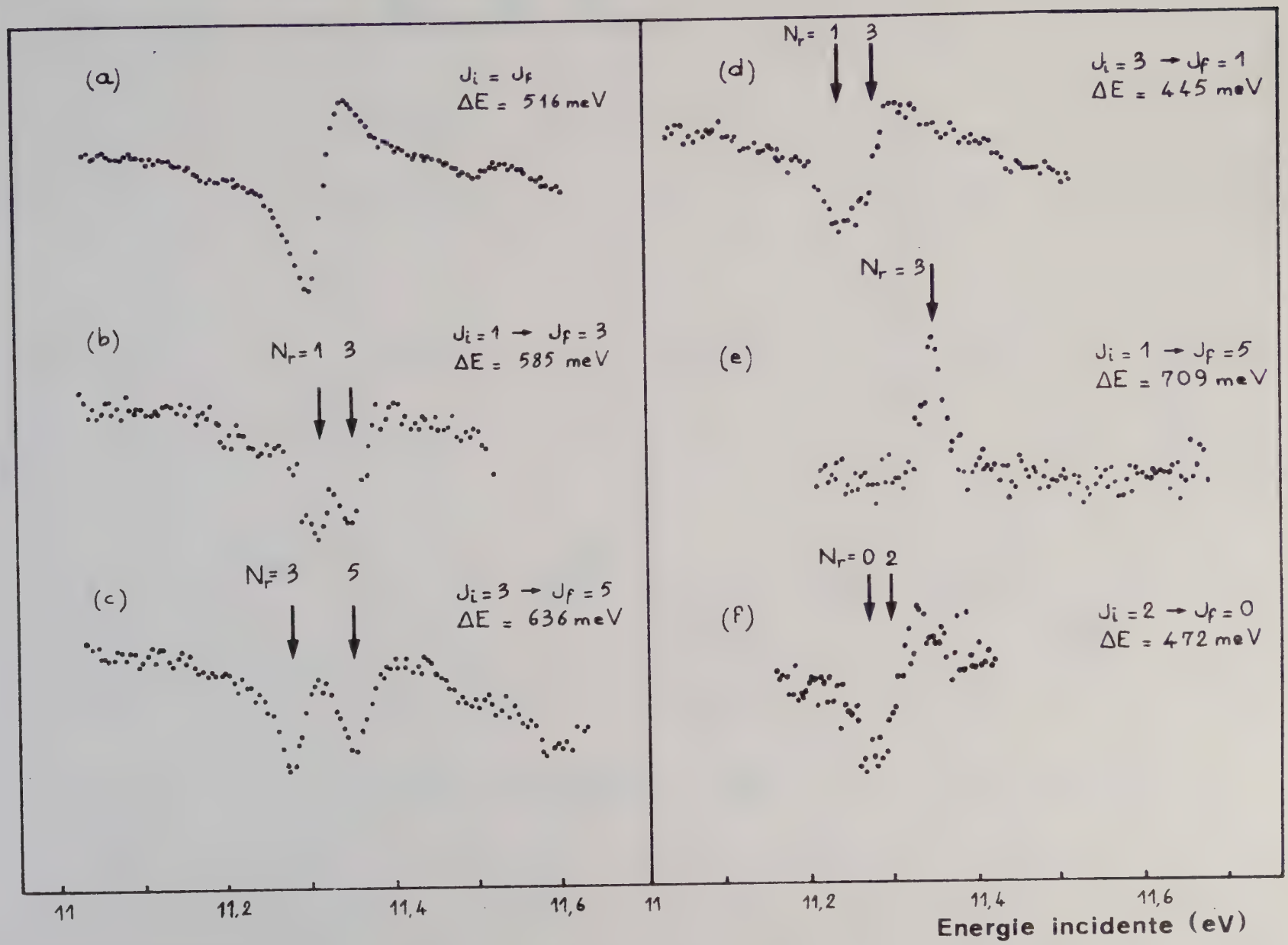

$H_2 X^1\Sigma_g^+$ v = 1 θ = 25°
(a)
$J_i = J_f$
ΔE = 516 meV
(b)
N_r = 1 3
$J_i = 1 \rightarrow J_f = 3$
ΔE = 585 meV
(c)
N_r = 3 5
$J_i = 3 \rightarrow J_f = 5$
ΔE = 636 meV
(d)
N_r = 1 3
$J_i = 3 \rightarrow J_f = 1$
ΔE = 445 meV
(e)
N_r = 3
$J_i = 1 \rightarrow J_f = 5$
ΔE = 709 meV
(f)
N_r = 0 2
$J_i = 2 \rightarrow J_f = 0$
ΔE = 472 meV
11
11,2
11,4
11,6
Energie incidente (eV)

Fig. III 13

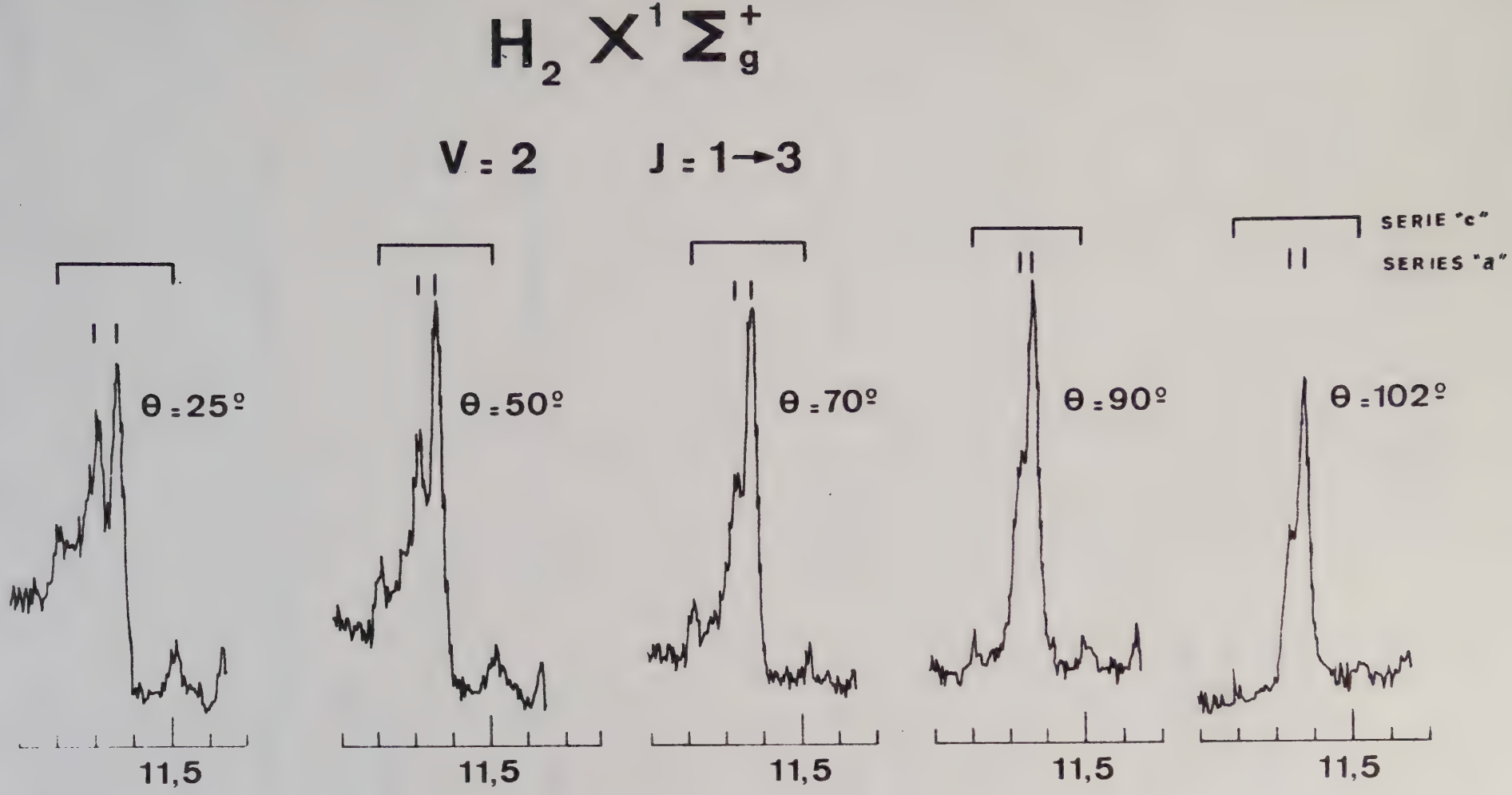

$H_2\ X^1\Sigma_g^+$
V = 2
J = 1→3
SERIE "c"
SERIES "a"
θ = 25º
θ = 50º
θ = 70º
θ = 90º
θ = 102º
11,5
11,5
11,5
11,5
11,5
Energie incidente (eV)

Fig. III 14

$H_2\ X^1\Sigma_g^+$

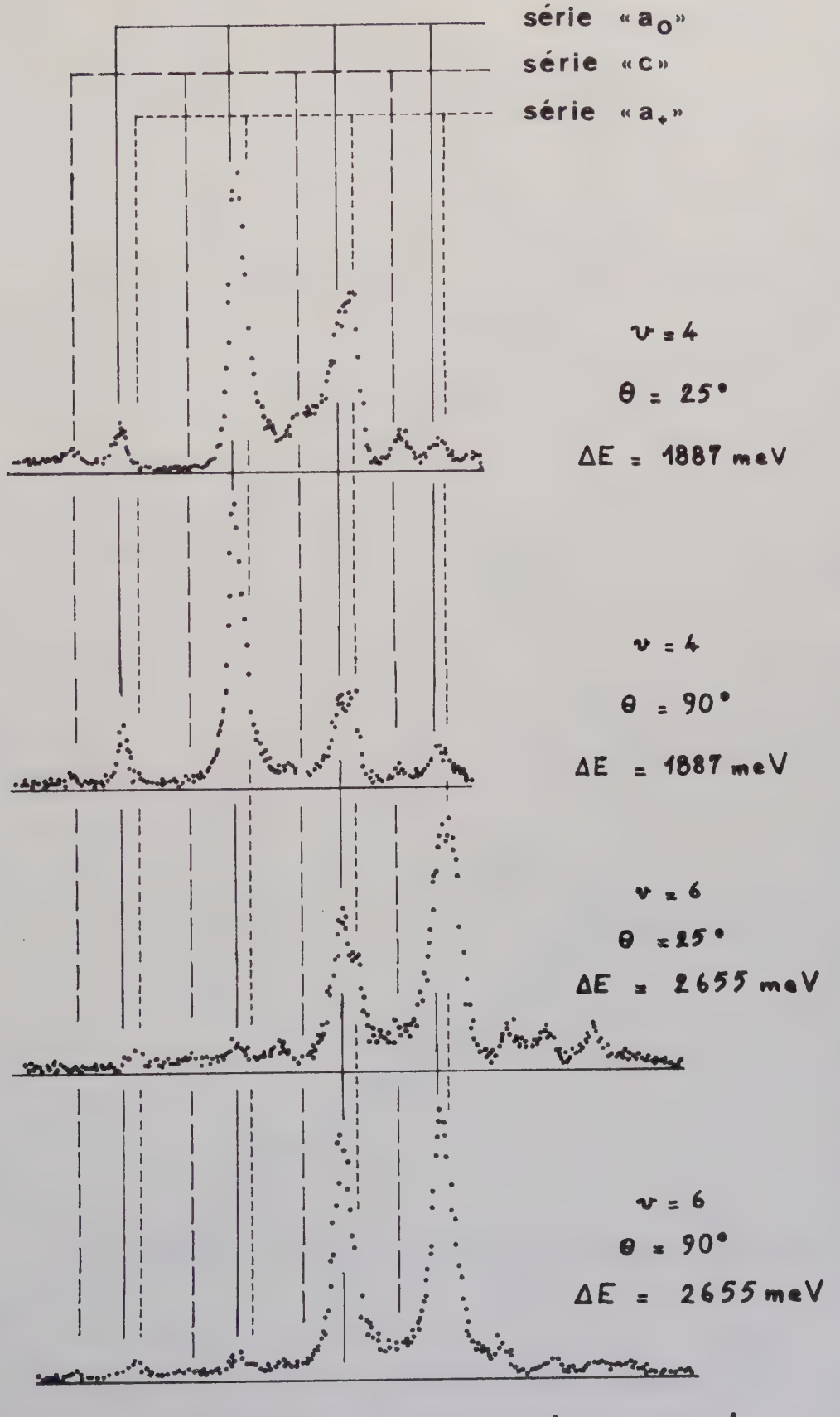


Fig. III 15

DEPENDANCES ANGULAIRES

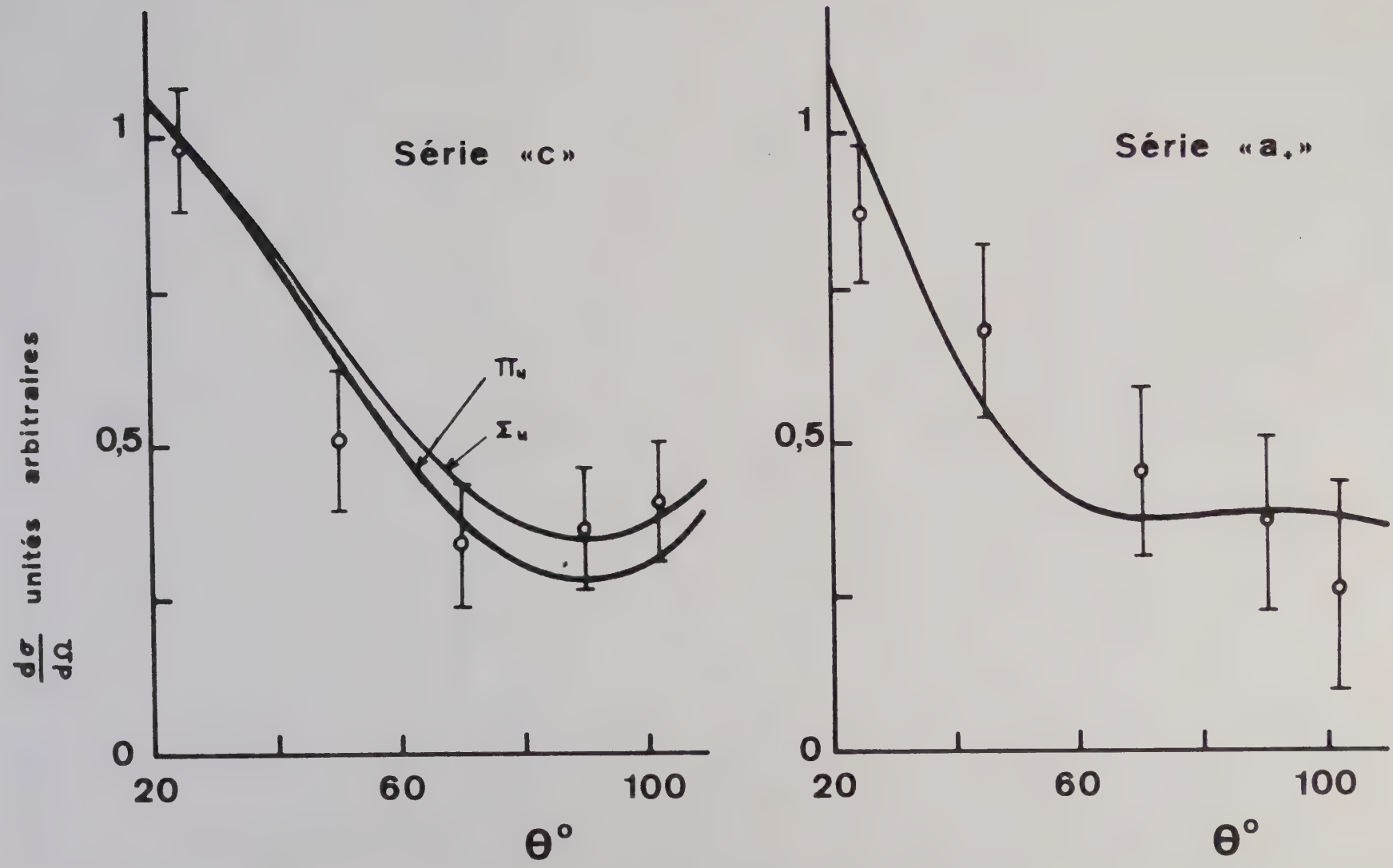


Fig. III 16

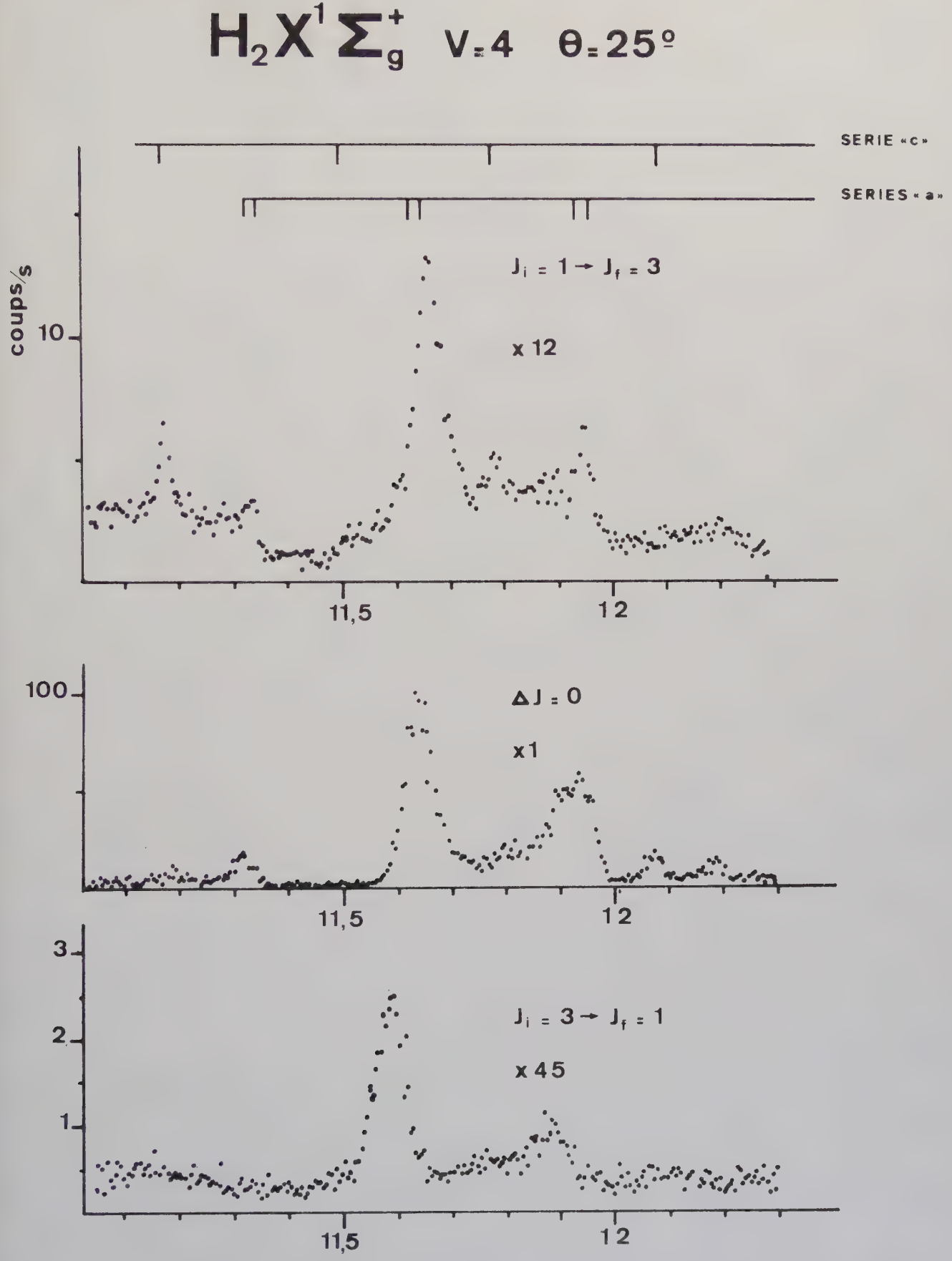

$H_2 X^1 \Sigma_g^+$ V=4 θ=25°
SERIE «c»
SERIES «a»
coups/s
10
$J_i = 1 \rightarrow J_f = 3$
x 12
11,5
12
100
ΔJ = 0
x1
11,5
12
3
2
1
$J_i = 3 \rightarrow J_f = 1$
x 45
11,5
12
Energie incidente (eV)

Fig.III 17

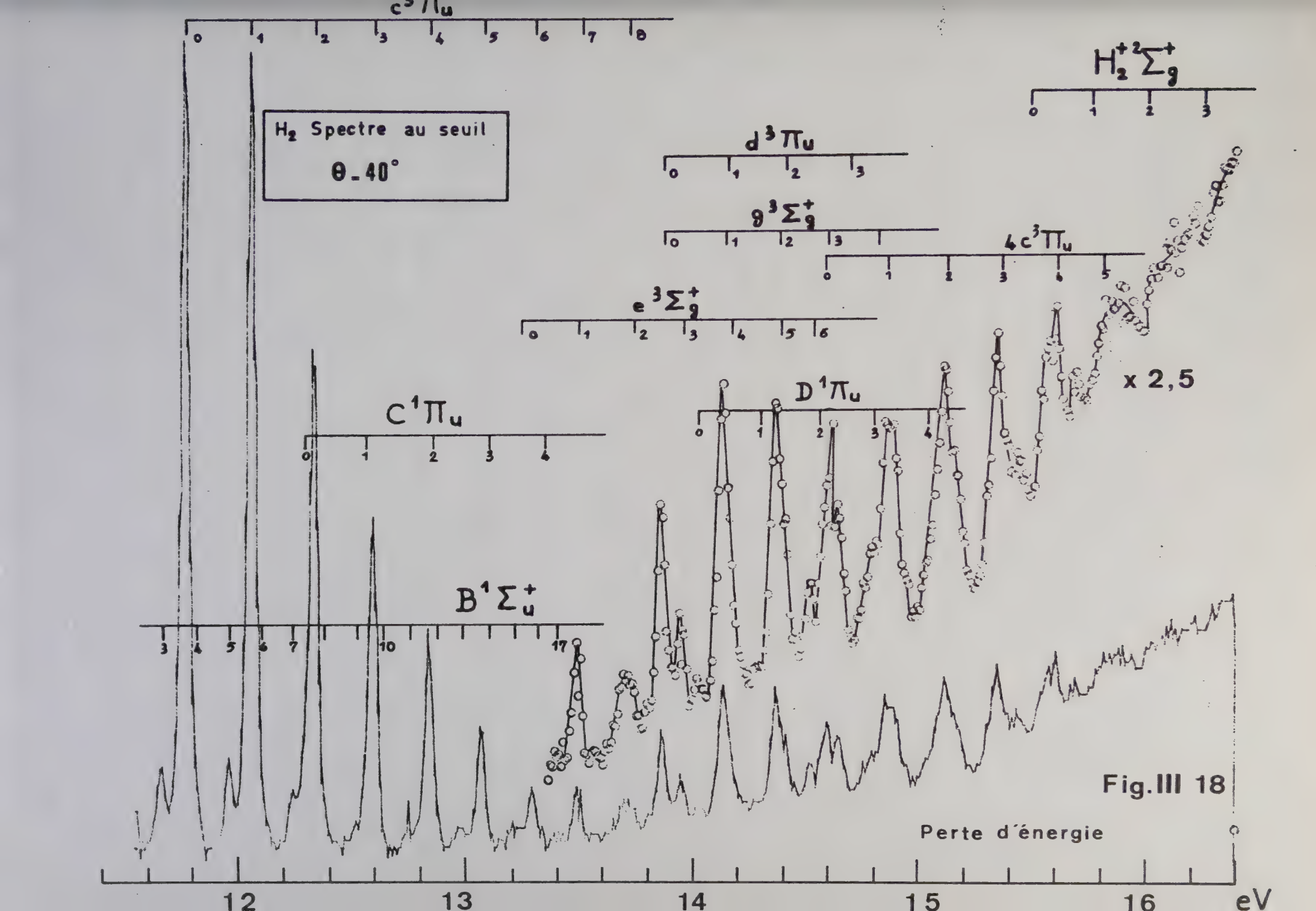
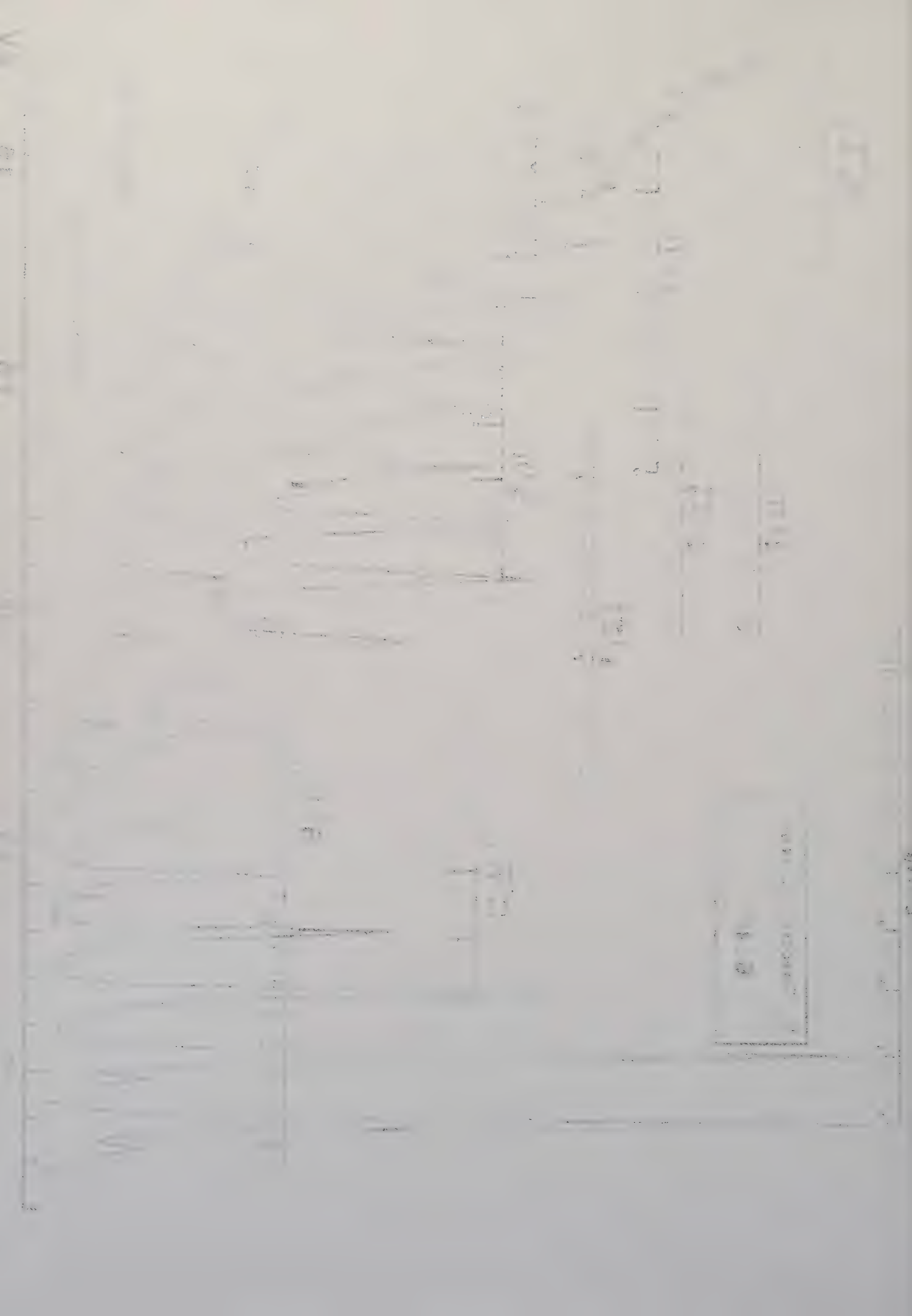

$c^3\Pi_u$
$H_2^+ {}^2\Sigma_g^+$
H_2 Spectre au seuil
θ - 40°
$d^3\Pi_u$
$g^3\Sigma_g^+$
$4c^3\Pi_u$
$e^3\Sigma_g^+$
$C^1\Pi_u$
$D^1\Pi_u$
x 2,5
$B^1\Sigma_u^+$
Perte d'énergie
12
13
14
15
16
eV

Fig.III 18



en figure 10 B qui correspond à une énergie incidente de 11.62 eV. Ils en avaient déduit une certaine excitation rotationnelle résonnante ($\Delta J = +2$) car elle disparaît pour une énergie incidente plus faible. Il est amusant de souligner que s'ils avaient relevé ce spectre 50 meV au dessus (11,67 eV fig. 10 A) ils auraient alors observé une énorme excitation rotationnelle résonnante!

B 2) ETUDE DES ETATS EXCITES ELECTRONIQUEMENT

Il est un fait d'expérience que les états parents d'une résonance sont en général plus fortement excités au seuil que les autres états. (MAZEAU et al 1972, 1973, EHRHARDT et al 1968). Cette forte excitation a été quelque fois interprétée comme l'influence directe de l'état résonnant sur cette voie. Une autre origine possible est la présence d'autres états résonnants d'affinité électronique négative ou nulle, possédant un moment orbital plus élevé que celui de la résonance observée.

L'état $B^1\Sigma_u^+$ est vraisemblablement l'état parent de la série " b ", compte tenu de son espacement vibrationnel et sa distance internucléaire d'équilibre, voisins de ceux de cette série. Les états $C^1\Pi_u$ et $c^3\Pi_u$ peuvent être tous deux parents des séries " a ".

La figure 18 montre un spectre au seuil obtenu à 40°. De tels spectres ont aussi été obtenus à 10° et 120° et la table III-3 résume les observations et les divers états qui ont été identifiés.

Dans la zone d'énergie considérée précédemment, de 11 à 13.5 eV, les seuls états qui apparaissent, sont l'état $c^3\Pi_u$ très fortement excité, et, plus faiblement, l'état $B^1\Sigma_u^+$

Malgré la très bonne résolution expérimentale utilisée pour obtenir ces spectres (20 meV sur le pic élastique à faible angle de diffusion) les pics de l'état $c^3\Pi_u$ présente une largeur apparente de 40-45 meV. Cette largeur ne peut être causée par l'agitation thermique, car elle doit être du même ordre de grandeur que celle du pic élastique à 60° qui est, elle, inférieure à 30 meV. (Le terme en $\Delta\vec{v} \cdot \vec{v_2}$ donné dans l'appendice III est en effet le même dans les deux cas).

Cette largeur est nettement visible sur la figure 19 où les niveaux $v = 0$ et $v = 1$ de l'état $c^3\Pi_u$ sont montrés avec une largeur respective de 46 et 56 meV alors que le pic $E^3\Sigma_g^+$ de l'azote, volontairement introduit pour des

T A B L E III. 3.

SPECTRE AU SEUIL DE 11 a 16 eV.

Energie des structures observées

Les énergies sont données avec une précision de 5 meV sauf : * 10 meV, ** 15 meV. Les lettres "a" et "e" indiquent respectivement que la structure correspondante provoque l'asymétrie d'un pic ou un épaulement. Les énergies des états triplets ont été trouvées 15 meV supérieures à celles de DIEKE. (1958)

	$B^1\Sigma_u^+$	$c^3\Pi_u$	$C^1\Pi_u$	$e^3\Sigma_u^+$	$g^3\Sigma_g^+$	$d^3\Pi_u$	$4c^{(1)}\,^3\Pi_u$
11,195	v'=o						
11,350	1						
,510	2						
,660	3						
,77	-	o					
,960	5						
12,06	-	1					
,24	7						
,29 a			o				
,335	-	2					
,52	9						
,55 a			1				
,59	-	3					
,745 *	11						
,840	-	4					
,980 *	13						
13,065	-	5					
,21 **	15						
,285	-	6					
,405 **	17						
,480		7		1			

	$B^1\Sigma_u^+$	$c^3\Pi_u$	$C^1\Pi_u$	$e^3\Sigma_u^+$	$g^3\Sigma_g^+$	$d^3\Pi_u$	$h_c^{(1)}\,{}^3\Pi_u$
,680 **		8					
,720 *				2			
,850 *					o		
,930 *				3			
14,02 **							
,11 *						1	
,14				4			
,35 **				5	2		
,39 **						2	
,49 **				6			
,54 *							o
,56 *					3		
,62 *							
,76 a**							
,82 **							1
,84 *							
,92 e**							
15,07 **							2
,12 e							
,32							3
,37 e**							
,40 *							
,52 e**							
,54 *							4
,62 *							

(1) Nomenclature de DIEKE (1958)

raisons de calibration présente une largeur de 18 meV. Cette méthode de calibration donne, avec une précision raisonnable de plus ou moins 5 meV, l'énergie des pics observés.

Le rapport d'excitation entre les différents niveaux vibrationnels de l'état $c^3\Pi_u$ varie sensiblement avec l'énergie résiduelle à laquelle le spectre est fait. Ceci indique qu'il y a des résonances au voisinage du seuil de chaque niveau vibrationnel, mais dont la position en énergie par rapport au seuil diffère pour chacun d'eux.

Ceci est vérifié quand on relève les fonctions d'excitation de ces niveaux : la figure 20 montre l'excitation du niveau $v = 0$ du $c^3\Pi_u$ ($\theta = 90°$); il apparaît deux pics dont l'un (11.83 eV) est assez proche du seuil (11.78 eV). Les fonctions d'excitation des niveaux $v = 1$ et $v = 2$ sont analogues et la position des pics observés est donnée dans le tableau III. Toutefois la position du pic voisin du seuil peut être fortement influencé par la transmission de l'optique de l'analyseur et les valeurs sont relativement incertaines.

A ces énergies résiduelles, il est difficile de donner une dépendance angulaire suffisamment précise pour qu'elle puisse être significative. Toutefois ces pics apparaissent à tous les angles d'observation, avec une dépendance angulaire distincte, le pic le plus proche du seuil étant favorisé à faible angle par rapport à l'autre.

Dans la fonction d'excitation de l'état $B^1\Sigma_u^+$ des structures dont l'énergie correspond aux séries "a_o et " c" sont parfaitement visibles (figure 20).

SPECTRE AU SEUIL θ = 10°

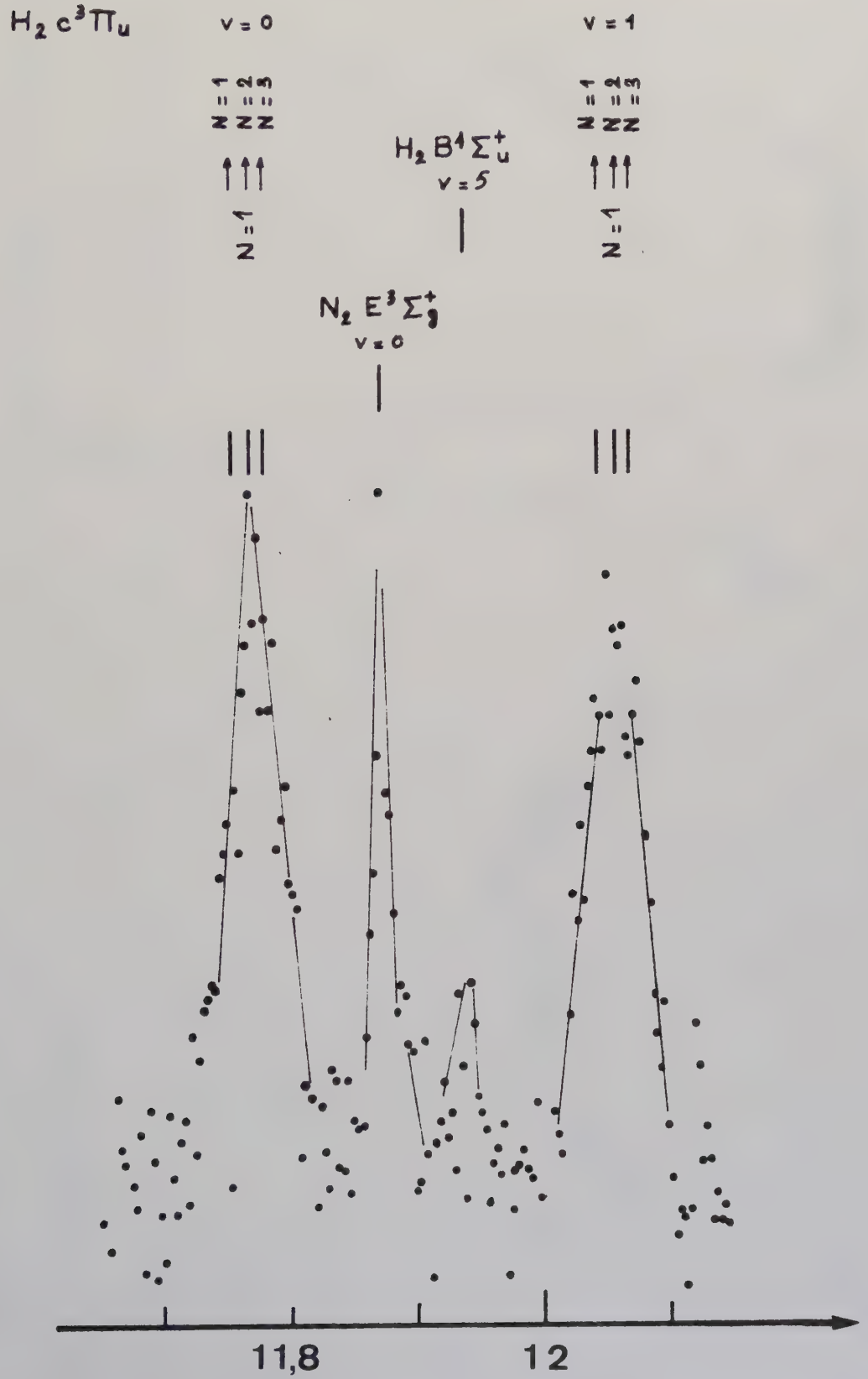


Fig.III 19

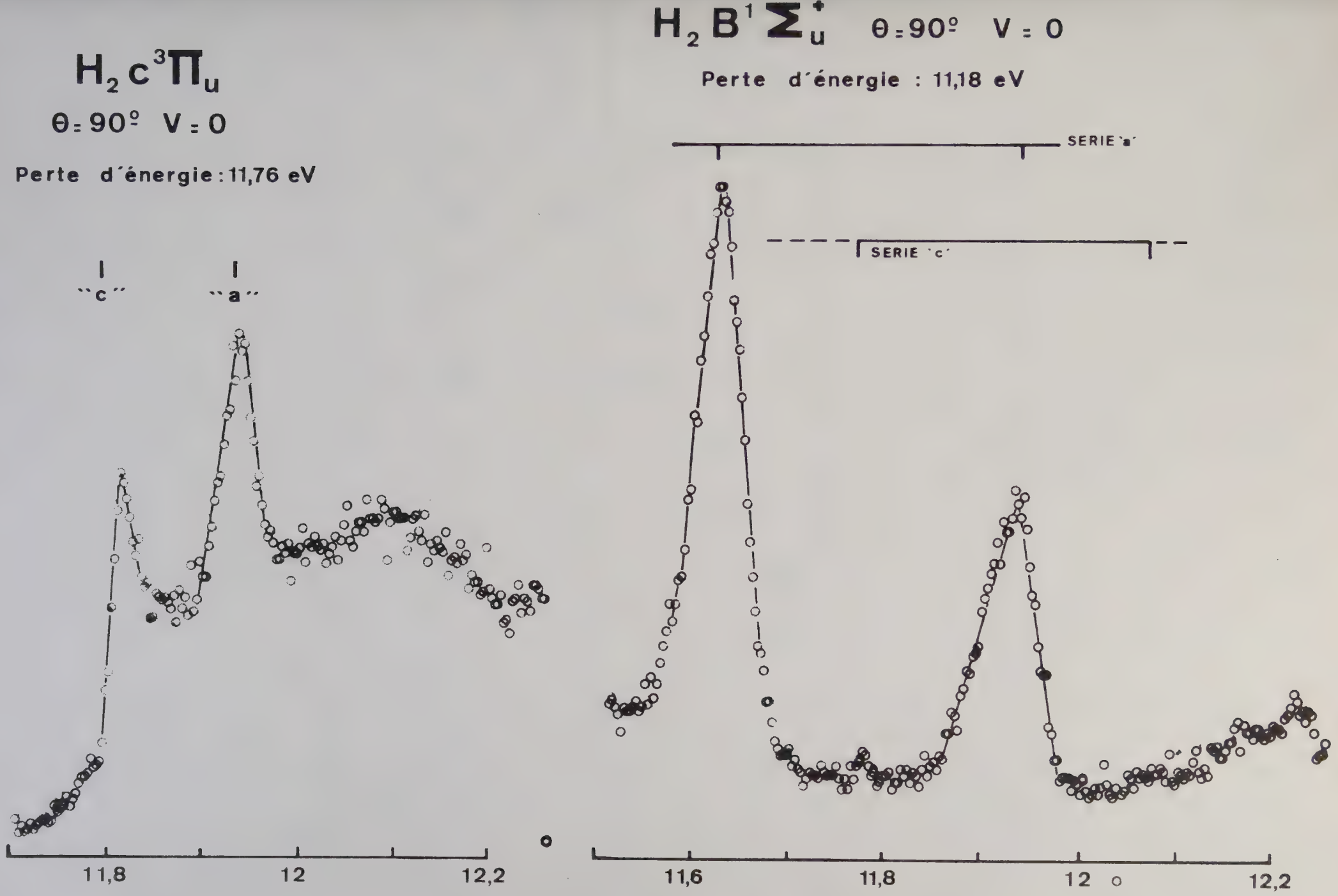
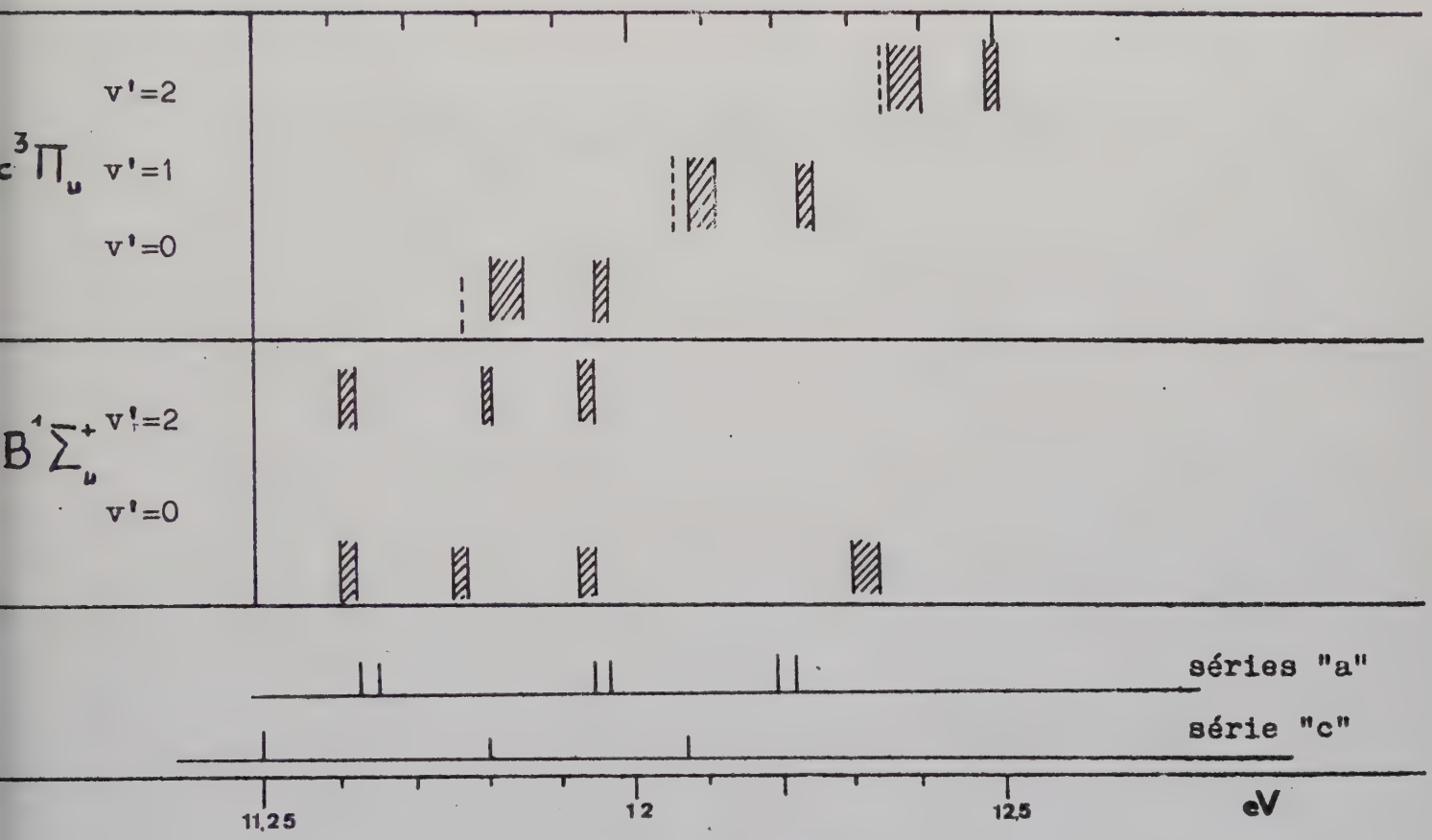

$H_2\,c^3\Pi_u$
θ = 90° V = 0
Perte d'énergie : 11,76 eV
I "c"
I "a"
11,8
12
12,2
$H_2\,B^1\Sigma_u^+$ θ = 90° V = 0
Perte d'énergie : 11,18 eV
SERIE 'a'
SERIE 'c'
11,6
11,8
12
12,2
Energie incidente (eV)

Fig. III 20

TABLEAU III 4

Position des résonances observées dans l'excitation électronique des états $B^1\Sigma_u^+$ et $c^3\Pi_u$. Les pointillés verticaux indiquent la position des seuils des niveaux v'=0, 1, 2 de l'état $c^3\Pi_u$



ENERGIE INCIDENTE

CHAPITRE IV

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

C H A P I T R E IV

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS.

A) Séries observées dans cette étude.

Quoique les phénomènes observés paraissent nombreux dans cette zone d'énergie, nous avons été conduits à proposer une réinterprétation relativement simple des structures résonnantes en supposant que seules deux séries de résonances électroniques différentes se manifestent dans les voies étudiées : la série " a " de symétrie $^2\Sigma_g^+$ et la série " c " probablement de symétrie $^2\Pi_u$. Les caractéristiques de la série " b " n'ont pas été remises en cause car elle n'apparaît que dans les hauts niveaux de vibration ($v \geq 8$) du fondamental, et n'a pas été étudiée au cours de ce travail.

Nous supposons que la durée de vie de ces ions négatif n'est pas négligeable par rapport à leur période caractéristique de rotation et que l'on observe, de façon directe, leurs niveaux rotationnels. Les structures observées sont donc dues aux différents processus

$$J_i \longrightarrow N_r \longrightarrow J_f$$

où J_i et J_f sont respectivement les nombres quantiques rotationnels des états initial et final de la cible ; N_r, moment cinétique de l'état résonnant, peut prendre plusieurs valeurs que nous allons discuter par la suite.

B) Condition de séparation des niveaux rotationnels

La relation 34 établie au chapitre I montre que dans le cas de résonances de courte durée de vie, le spin étant omis

$$\vec{J_i} + \vec{l_i} = \vec{j} = \vec{J_f} + \vec{l_f}$$

De toute évidence $\vec{j}$ est le moment cinétique total du système, spin exclu. Pour un couple donné de J_i et l_i, plusieurs j sont possibles et en toute rigueur l'énergie des résonances de j différents n'est pas la même.

Le couplage de Hund de type b s'applique en général

très bien à l'hydrogène et si l'on néglige l'interaction rotation-vibration, cette énergie est donnée par :

$$E(N_r) = E_r + B_r N_r(N_r+1) - B_i J_i(J_i+1) \qquad (1)$$

où E_r est l'énergie de résonance vibrationnelle et électronique B_r et B_i les constantes rotationnelles de l'état résonnant et initial, et N_r le moment cinétique total ($N_r = j$), spin exclu.

Dans le cas où la durée de vie est faible devant la période de rotation, la largeur $\Gamma(N_r)$ de chaque résonance est grande devant la séparation des différents $E(N_r)$. Les différents processus résonnants qui interviennent dans l'expression de l'amplitude de diffusion sous la forme

$$\sum_{N_r} \frac{\Gamma(N_r)}{E - E(N_r) - i\frac{\Gamma(N_r)}{2}}$$ (MASSEY et BURHOP p607)

ne peuvent être séparés et interfèrent de façon cohérente. La présence de j et j' dans l'expression I-34 exprime d'ailleurs cette interférence.

Par contre si la largeur $\Gamma(N_r)$ de chaque résonance N_r est petite devant la séparation des $E(N_r)$, les contributions de chaque terme de la somme ci-dessus sont bien isolées les unes des autres et la formule I-34 ne s'applique plus dans son intégrité : pour un processus caractérisé par N_r, on peut, en première approximation, supposer que la dépendance angulaire des électrons diffusés de façon purement résonnante, est obtenue en supprimant dans cette relation la sommation sur j et j' et en y posant $j = j' = N_r$, soit :

$$A_k = \sum_{\substack{l_i m_i l'_i m'_i \\ l_f m_f l'_f m'_f}} (-)^{J_i+J_f} (2k+1)(2J_i+1)(2J_f+1)(2N_r+1)^2$$
$$\begin{pmatrix} l_i & l'_i & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_f & l'_f & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J_i & l_i & N_r \\ K_i & m_i & \mu \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J_i & l'_i & N_r \\ K_i & m'_i & \mu' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J_f & l_f & N_r \\ K_f & m_f & \mu \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J_f & l'_f & N_r \\ K_f & m'_f & \mu' \end{pmatrix}$$
$$\begin{Bmatrix} k & N_r & N_r \\ J_i & l_i & l'_i \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k & N_r & N_r \\ J_f & l_f & l'_f \end{Bmatrix} T(l_i m_i l'_i m'_i l_f m_f l'_f m'_f)$$

Cette relation n'est toutefois pas équivalente à l'expression 15 du chapitre I, car, on suppose toujours implicitement

que l'ion négatif n'a pas eu le temps de modifier sensiblement son orientation dans l'espace, entre sa création et sa destruction, alors que la formule I 15, valable pour les durées de vie extrêmement longues, découple totalement l'orientation finale de l'orientation initiale. Dans le cas d'une durée de vie intermédiaire, de l'ordre d'une fraction de période de rotation, ces orientations ne sont plus totalement découplées et la dépendance angulaire des électrons diffusés dépend de la valeur de $\Gamma(N_r)$ et serait donnée par une expression intermédiaire entre IV-2 et I-15. Cette dernière n'ayant pas été explicitement établie, on ne pourra confronter les résultats expérimentaux qu'à la relation IV-2.

Cependant cette relation ne saurait être rigoureusement justifiée puisque la condition de séparation de deux processus résonnants N_r et N_r' donnée par

$$E(N_r') - E(N_r) \gg \tfrac{1}{2}\left[\Gamma(N_r') + \Gamma(N_r)\right] = \Gamma_r$$

$$B_r\,(N_r' - N_r)(N_r' + N_r + 1) \gg \Gamma_r$$

relie justement la durée de vie moyenne aux périodes caractéristiques de l'ion négatif et implique que la molécule a eu nécessairement le temps de tourner.

C) Règles de sélection des nombres quantiques rotationnels.

Les collisions électroniques à basse énergie ne modifient pas les états de spin nucléaire ; or, les conditions de symétrie (LEHMANN) pour une molécule diatomique homonucléaire imposent une certaine parité pour le nombre quantique de rotation J dans le cas des états électroniques de symétrie Σ .

Par exemple, si l'état final d'une molécule d'hydrogène est Σ_g^+ , donc de symétrie identique à l'état initital, on a nécessairement, J_i et J_f étant les nombres quantiques de rotation initial et final,

$$J_f - J_j \quad \text{pair}$$

D'une façon analogue, partant d'un état rotationnel donné, seuls certains N_r seront accessibles selon la symétrie électronique de l'ion négatif, et, partant de ces N_r, seuls certains J_f seront autorisés comme voies de sortie.

Lorsque les processus correspondant à différents N_r

sont séparés, leur observation dans les différentes voies $J_i \longrightarrow J_f$ nous fournit des indications sur la symétrie de l'ion négatif.

De plus, la symétrie du système total par rapport aux réflexions doit être conservée au cours de la collision. La symétrie globale (rotationnelle, vibrationnelle et électronique) d'une molécule diatomique est nécessairement Σ^+ ou Σ^-, et l'électron incident étant de symétrie Σ^+ par rapport au plan contenant son vecteur d'onde et passant par l'axe internucléaire, la symétrie du système total est la même que celle de la molécule La symétrie initiale de la molécule étant Σ^+, on ne peut pas créer d'état résonnant de symétrie Σ^-.

En résumé, pour les transitions entre les états initial et résonnant d'une part, et entre les états résonnant et final de l'autre, on obtient les conditions suivantes :

$N_r - J_i$ } pair pour les transitions $\left\{ \begin{array}{l} \Sigma_u^+ \longrightarrow \Sigma_u^+ \\ \Sigma_g^+ \longrightarrow \Sigma_g^+ \end{array} \right.$
$N_r - J_f$ }

$N_r - J_i$ } impair pour les transitions $\left\{ \begin{array}{l} \Sigma_g^+ \longrightarrow \Sigma_u^+ \\ \Sigma_u^+ \longrightarrow \Sigma_g^+ \end{array} \right.$
$N_r - J_f$ }

Quant aux états électroniques de symétrie Π, Δ etc leur dégénérescence est levée par le mouvement rotationnel (dédoublement Λ) et chaque niveau rotationnel peut avoir la symétrie globale Σ^+. Pour N_r, il n'y a donc pas de sélection autre que $N_r \geq \Lambda$, Λ étant le nombre quantique correspondant à la projection sur l'axe internucléaire du moment cinétique électronique.

Finalement la table IV-1 donne les différentes valeurs de N_r possibles en se limitant aux ondes partielles prépondérantes du mécanisme résonnant.

TABLE IV 1

Valeurs possibles de N_r pouvant être observées pour différentes symétries de l'ion négatif dans l'excitation vibrationnelle et rotationnelle de l'état fondamental.

Transition $J_i \longrightarrow J_f$	Symétrie de l'état résonnant $^2\Sigma_g^+$ ondes s	$^2\Sigma_g^+$ ondes s et d	$^2\Pi_g$ ondes d	$^2\Sigma_u^+$ ondes p	$^2\Pi_u$ ondes p
1 ⟷ 3	-	1,3	1,2,3	2	2
3 ⟶ 5	-	3,5	3,4,5	4	4
1 ⟶ 5	-	3	3	-	-
2 ⟶ 0	-	0,2	2	1	1
0 ⟶ 0	0	0,2	2	1	1
1 ⟶ 1	1	1,3	1,2,3	0,2	1,2
2 ⟶ 2	2	0,2,4	1,2,3,4	1,3	1,2,3
3 ⟶ 3	3	1,3,5	1,2,3,4,5	2,4	2,3,4

D) DISCUSSION DES RESULTATS OBSERVES

D 1) Série " a ".

a) Observations dans les transitions rotationnelles et vibrationnelles de l'état fondamental

Lorsque J_f est différent de J_i, les premiers niveaux vibrationnels de la série " a " apparaissent nettement dédoublés à faible angle (25° par exemple), lorsque les voies de sorties sont les premiers niveaux de vibration (v = 0,1,2) (cf figure 12). Toutefois ils sont observés comme des structures simples dans la voie $J_i = 1 \longrightarrow J_f = 5$, v = 1, (fig. 13 e)

Ceci permet à partir de la table IV 1 d'attribuer la symétrie $^2\Sigma_g^+$ à l'ion négatif et de voir que celui-ci est formé à l'aide d'ondes partielles l = 0 et l = 2.

L'origine rotationnelle des structures doubles observées semble être totalement confirmée par les observations de la figure 13. En mesurant la séparation des deux structures observées dans la transition $J_i = 3 \longrightarrow J_f = 5$ qui sont nettement séparées (77 meV) et en supposant qu'elles correspondent à $N_r = 3$ et $N_r = 5$ (Table IV 1) on peut déduire une valeur de Br (Br = 4,28 meV), ce qui, à l'aide de la formule IV 1 et de la table VI 1, permet de prévoir la position des autres structures dans les autres canaux (flèches sur les figures 8 et 13). L'excellent accord obtenu est de plus étayé par la valeur du rayon d'équilibre Re = 0,98 Å ± 0,02 que l'on peut en déduire, valeur voisine de celle obtenue par COMER et READ (1971) (0,97 Å ± 0,01) par une méthode totalement différente (double produit de Franck Condon entre états initial, résonnant et final).

La raison pour laquelle les structures n'apparaissent pas doubles à tous les angles dans les bas niveaux de vibrations excités est certainement due pour une grande part à une interférence différente entre la diffusion résonnante et la diffusion directe. En effet, les coefficients A_k (formule IV 2) qui interviennent dans l'expression de la section différentielle résonnante

$$\sigma = \sum_k A_k P_k(\cos\theta)$$

dépendent de J_i, de J_f et de N_r. Même si cette formule se révèle incorrecte à cause des approximations qu'elle suppose, il est peu probable que cette dépendance en N_r disparaisse, car elle fait partie de l'information géométrique générale du système.

Dans les hauts niveaux de vibration de la voie de sortie $X\,^1\Sigma_g^+$, par exemple $v = 4$ (fig. 17), $v = 6$ et $v = 8$ (non montrés dans ce travail), bien qu'on observe les mêmes transitions rotationnelles ($J_i = 1 \longrightarrow J_f = 3$ ou $J_f = 3 \longrightarrow J_f = 1$) lesstructures doubles ne sont pas présentes, même pour le premier niveau de vibration ($v = o$) de l'ion négatif. (Rappelons, en effet, que pour les niveaux de vibration de celui-ci supérieur à $v = 1$, le dédoublement n'est pas observé de façon évidente).

Ceci peut être du à des écarts à l'approximation de BORN OPPENHEIMER, mais vraisemblablement plutôt à l'interaction rotation-vibration que l'on sait être particulièrement forte dans l'hydrogène moléculaire. Dans ce cas, l'approximation de la formule I 15 n'est même plus valable, et il faut prendre pour les états initial, résonnant et final, des fonctions d'onde qui décrivent simultanément les parties électroniques rotationnelle et vibrationnelle . Les règles de sélection des structures résonnantes observées dépendent alors, naturellement, des nombres quantiques de vibration résonnants et finaux.

Il se peut aussi que la durée de vie de l'ion négatif dépende de son nombre quantique de vibration; dans ce cas la séparation des différents niveaux rotationnels N_r ne serait plus possible et il en résulterait une interférence entre les différentes structures.

Cette durée de vie est difficile à préciser, car la plus faible largeur observée expérimentalement est environ de 20 meV, alors que, sous les mêmes conditions, la fenêtre de l'Hélium est observée avec une largeur de 18 meV. Toutefois la molécule d'hydrogène étant plus légère que l'atome d'Hélium, l'agitation thermique doit y jouer un rôle plus important. En tout état de cause on peut dire que la largeur naturelle est inférieure à 16 meV (vraisemblablement beaucoup plus faible) compatible avec l'observation de niveaux discrets de rotation de l'ion négatif. En effet, par exemple, pour $N_r' = 3$ et $N_r = 1$, on a

$E(N_r') - E(N_r) = 42.8$ meV, ce qui est bien plus grand que la largeur observée et qui vérifie la condition donnée p. IV 3.

b) Observations des voies correspondant à J = 0

Les observations de la série "a" avaient précédemment toujours été faites dans ces voies et avec une plus mauvaise résolution. Lorsque le nombre quantique rotationnel est conservé entre les états initial et final, toutes les voies de la résonance se superposent dans une faible zone d'énergie et il est impossible de les étudier séparément.

Toutefois l'excitation des niveaux rotationnels $v \geqslant 4$, $\Delta J = o$ (fig. 15) montre que la série "a" est composée d'au moins deux phénomènes résonnants affectés de dépendances angulaires distinctes : le plus bas en énergie, noté a_o, est à peu près isotrope (à 10 % près), le second a_+, situé environ 40 meV plus haut en énergie, est anisotrope (fig. 16). La relation IV-2 donne la dépendance angulaire représentée en trait plein sur la même figure.

D'après la table IV1, on voit qu'il peut y avoir deux pics résonnants pour $J_i = 0,1$ et trois pour $J_i \geqslant 2$, chacun de ces pics correspondants en fait à $N_r - J_i = +2$ (série a_+)

$N_r - J_i = 0$ (série a_o) et $N_r - J_i = -2$ (série a_-).

Les séries a_+, a_o et a_- sont donc en fait dues à la superposition de tous les J_i différents et correspondent respectivement aux branches S, Q, O de l'ion négatif. Le fait qu'il y ait peu de niveaux peuplés dans l'état initial entraîne que ces branches rotationnelles ne s'étalent pas trop en énergie ; de plus l'état $J_i = 1$ représentant environ 2/3 des états possibles de la molécule, c'est lui qui domine dans les branches a_o et a_+. L'état $J_i = 2$ ne représentant que 11 % des molécules, il est normal que la série a- ne soit donc pas observée.

Dans le deutérium (D_2) par contre, la population de J=2 est prépondérante* (38 %) et il se pourrait que cette série a_- soit visible ; elle contribue peut être en partie aux structures anisotropes observées par COMER et READ (1971) et qui n'avaient

* NOTE : La population initiale des niveaux rotationnels pour le deutérium à température ambiante est J = 0, 18,5 % ; J=1, 20%; J = 2, 38 %; J = 3, 11 %; J = 4, 9 %.

pas été observées dans H_2. Ces structures avaient été à cette époque attribuée en totalité à la série " c ".

La nature complexe de ces structures dans les voies $\Delta J = o$ explique la variation rapide des profils observés dans les faibles niveaux de vibration, (cf figure 3, v = o; fig 12, v = 1) due à l'interférence entre résonances voisines dont la séparation et l'intensité varient d'un niveau vibrationnel à l'autre.

c) Etats électroniquement excités.

La série " a " est aussi observée dans ces états. Tous les membres vibrationnels de cette série apparaissent dans l'excitation de l'état $B\,^1\Sigma_u^+$ avec des valeurs d'énergie semblable à celle de la série " a_o " (table III-4, 11.62 et 11.93 eV). La sortie d'une résonance de symétrie $^2\Sigma_g^+$ ne peut se faire qu'à travers des ondes de l impair, avec prépondérance de l'onde l=1 m = o, et donne une valeur de $N_r - J_f$ impaire. Les valeurs de N_r les plus probables, à partir de la population initiale, étant $N_r = 1$ et $N_r = 3$, les valeurs les plus probables de J_f devraient être 0, 2 et 4 pour cet état. Toutefois, l'énergie de résonance observée, qui correspond à celle de " a_o", suggère que la valeur $N_r = 3$ soit se trouve être nettement moins probable que $N_r = 1$ pour l'état résonnant, soit ne peut pas utiliser la voie de sortie $B\,^1\Sigma_u^+$. Les coefficients "3j" et 6j " de la formule IV-2 ne permettent pas d'expliquer cette observation.

Les voies $J_f = o$ et 2 doivent donc être les états rotationnels les plus probables de l'état $B\,^1\Sigma_u^+$.

La combinaison des ondes l = o, 2 , m = 0 (voie d'entrée) et de l'onde l = 1, m = o (voie de sortie) explique l'anisotropie observée par WEINGARTSHOFER et al (1970).

Dans les niveaux v = o, v = 1, v = 2 de l'état $c\,^3\Pi_u$, un seul niveau vibrationnel de la série " a " apparaît fortement pour $v_r = v_f + 2$ (où v_r et v_f sont les nombres quantiques de vibration de l'état résonnant et de l'état final). Cette observation est en contradiction avec celle de WEINGARTSHOFER et al. qui observaient plusieurs pics d'égale intensité. Cette différence peut être due à leur moins bonne résolution qui ne permet pas de séparer la contribution d'états voisins. Cependant les

énergies que nous trouvons pour ces pics (table III 4, soit 11,96 - 12,24 - 12,50 eV) coïncident avèc certaines des leurs, (confirmant ainsi leur calibration en énergie), et sont toujours supérieures à celles observées dans l'état $B\,^1\Sigma_u^+$. Comme elles coïncident avec celles de la série " a_+ ", seule la valeur $N_r = 3$ semble pouvoir contribuer à l'excitation de l'état $c\,^3\Pi_u$. La combinaison des ondes $l = 2$, $m = o$ (voie d'entrée) et $l = 1$ $m = \pm 1$ (voie de sortie) donne bien de nouveau une dépendance angulaire anisotrope.

A nouveau les règles de sélections contenues dans la formule IV.2 ne permettent pas d'expliquer la différence observée entre les voies de sortie $B\,^1\Sigma_u^+$ et $c\,^3\Pi_u$, alors que les ondes de sortie ne diffèrent que par leur nombre quantique magnétique m, sauf si on suppose que le terme d'interaction T (l_i m_i l'_i m'_i l_f m_f l'_f m'_f) en est responsable.

ELIEZER et al (1967) ont trouvé deux états de H_2^- de symétrie $^2\Sigma_g^+$ avec la même configuration $(\sigma_g 1s)(\pi_u 2p)(\pi_u 2p')$, l'énergie du plus bas niveau vibrationnel étant respectivement 11.07 et 11.46 eV. La série de résonnances " a " observée correspond certainement à l'un des deux, mais il est difficile de préciser lequel en ne considérant que les valeurs des énergies.

L'état parent de cette résonance est vraisemblablement l'état $c\,^3\Pi_u$ qui se trouve fortement excité au voisinage du seuil (fig. 18 et 21). L'état $C\,^1\Pi_u$ n'apparaît pratiquement pas et provoque peut-être la légère asymétrie des niveaux $v' = 2$ et $v' = 3$ du $c\,^3\Pi_u$ (fig.18). ELIEZER et al. ayant trouvé que leur plus basse série, qui commence à 11,07 eV, à l'état $c\,^3\Pi_u$ pour parent, il semble donc que ce soit celle-ci que l'on observe; l'affinité électronique de cet état serait alors de 0,35 eV environ.

D 2) <u>Série " c "</u>

Cette série est aussi la "série faible" de KUYATT et al (1966), la série II de WEINGARTSHOFER et al (1970).

Le premier membre de cette série a été observé pour la première fois au cours de ce travail à 11.19 eV. L'énergie moyenne des autres membres de cette série est donnée dans le tableau IV-3, mais il arrive que le niveau $v = 1$ soit quelque fois à une énergie

supérieure à 11.50 et que le niveau v = 2 soit légèrement inférieur à 11.80 eV, ce qui provoque un espacement vibrationnel anormal (fig. 17, J = 1 → 3). Ceci peut être du à des interférences différentes avec d'autres résonances voisines.

L'observation du premier niveau de vibration permet de lever le doute qui découlait des observations de COMER et READ (1971) concernant le nombre de niveaux inobservés. A partir des énergies présentement observées dans H_2 on peut calculer les énergies que l'on doit observer dans D_2 : 11,21; 11,43; 11,64; 11,85 et 12,03 eV, ces trois dernières valeurs étant à rapprocher de celles obtenues par COMER et READ (11,65; 11,87; 12,07). Deux niveaux ont donc été inobservés et dans ce cas leurs travaux conduisent à une distance intermédiaire d'équilibre de 1,03 Å pour cet ion H_2^- .

Bien que cette valeur conduise à une constante rotationnelle plus faible (B_r = 3.79 meV) que celle de la série " a ", la largeur la plus faible observée pour les pics, voisine de 20 meV, indique qu'il est encore possible que les niveaux rotationnels de l'ion négatif soient observés séparément. Or, aucun dédoublement n'est observé pour cette série, en particulier dans les voies $J_i = 1 \rightarrow J_f = 3$ (fig.14 et fig. 17) et aucune structure n'est visible dans la voie $J_i = 1 \rightarrow J_f = 5$. Ceci permet d'assigner la symétrie $^2\Sigma_u^+$ ou $^2\Pi_u$ d'après la table IV 1, avec des ondes partielles $l = 1$ en entrée. La symétrie $^2\Pi_u$ semble être cependant plus justifiée car dans la voie $\Delta J = o$ l'excitation prédominante est $J_i = J_f = 1$, d'où deux valeurs possibles pour N_r pour chacune des symétries : pour la symétrie $^2\Sigma_u^+$ elles correspondraient à deux structures séparées de 23 meV ($N_r = 0,2$) alors que pour la symétrie $^2\Pi_u$ elles ne seraient séparées que de 15 meV; or, grâce à notre résolution, nous observons des pics de 20 meV de largeur, ce qui n'est compatible qu'avec la seconde hypothèse.

COMER et READ (1971) avaient aussi déduit la symétrie $^2\Pi_u$ d'après leurs mesures de dépendance angulaire effectuées dans D_2. Bien que la théorie de corrélation angulaire utilisée alors fut celle établie pour des résonances de très courte durée de vie, il semblerait d'après BOTTCHER et READ (communication privée) qu'une théorie de corrélation angulaire pour les longues

durées de vie des états résonnants de symétrie $^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_u$ $^2\Pi_g$ fournisse des dépendances angulaires voisines. Nos propres mesures de dépendance angulaire de cette série, observée dans le niveau de vibration v = 4 de l'état fondamental, ne sont pas assez précises pour confirmer cette symétrie. Toutefois, si la symétrie de cet ion négatif était $^2\Sigma_u^-$, l'onde l = o pourrait être prépondérante dans la voie de sortie $B'\Sigma_u^+$ et conduire à une dépendance angulaire isotrope. L'étude de WEINGARTSHOFER et al (1970) a révélé une anisotropie de cette série, ce qui semble infirmer l'hypothèse de la symétrie $^2\Sigma_u^+$. Cependant, on se doit d'être circonspect, car l'onde l = 2 m = o peut aussi être importante (comme elle l'est pour la série " a ") et provoquer cette anisotropie.

Notre étude de la voie de sortie $c^3\Pi_u$ montre qu'il existe des structures au voisinage des seuils des différents niveaux de vibration. Les énergies de ces structures semblent légèrement supérieures (30 meV) aux énergies obtenues dans les autres voies, mais ceci est peut être dû à un défaut de transmission des électrons de faible énergie. Cette transmission près du seuil peut aussi dépendre de l'angle de diffusion, les comportements angulaires ne sont alors plus très significatifs et le fait d'observer à faible angle ces structures plus intenses que celles de la série " a " ne signifie pas nécessairement qu'elles sont plus anisotropes puisque la série " a " est à une énergie bien plus grande au dessus du seuil.

En conclusion il semble donc que la série " c " ait une symétrie $^2\Pi_u$, avec une configuration possible $(\sigma_g 1s)(\pi_u 2p)(\sigma_g 2s)$ et aurait l'état $c^3\Pi_u$ comme parent.

E. CONCLUSION

La table IV2résume les informations concernant les séries " a ", " b " , et " c " qui sont maintenant bien établies dans cette zone d'énergie de 11 à 12.5 eV. Les énergies données dans cette table sont des valeurs moyennes correspondant aux différentes observations et à l'échelle d'énergie a été calibrée

en assignant la valeur de 11.48 eV à l'énergie de la résonance observée dans l'azote moléculaire.

TABLEAU IV. 2

Série	a	b	c
v = o	11.32	10.93	11.19
v = 1	11.63	11.11	11.50
v = 2	11.92	11.27	11.80
v = 3	12.19	11.45	12.07
Symétrie	$^2\Sigma_g^+$	$^2\Sigma_g^+$	$^2\Pi_u$
Γ (meV)	$\leqslant 16$	$\leqslant 30$	$\leqslant 16$
Re (Å)	0.97 ± 0.01	1.18 ± 0.01	1.03 ± 0.02
état parent	$c\,^3\Pi_u$ ou $C\,^1\Pi_u$	$B\,^1\Sigma_u^+$	$c\,^3\Pi_u$ ou $C\,^1\Pi_u$
Configuration possible	$(\sigma_g 1s)(\pi_u 2p)^2$	$(\sigma_g 1s)(\sigma_u 1s)^2$	$(\sigma_g 1s)(\pi_u 2p)(\pi_g 2s)$

C O N C L U S I O N

La conception et la réalisation de nouveaux spectromètres de diffusion électronique nous a permis, après une longue et délicate mise au point, d'obtenir des résolutions expérimentales considérablement améliorées par rapport à celles précédemment utilisées. Nous avons donc pu étudier les transitions rotationnelles qui s'effectuent dans la molécule d'Hydrogène sous impact électronique.

Les résonances électroniques qui surviennent lors de ces transitions rotationnelles sont dues à la formation d'ions négatifs moléculaires dont on connaît précisément non seulement la voie de sortie, mais aussi la voie d'entrée, ce qui est un net avantage par rapport aux expériences précédentes.

Nous avons pu observer le premier niveau de vibration de l'ion négatif responsable des structures de la série " c ", et préciser ses constantes moléculaires. Aucun état de symétrie $^2\Pi_u$ n'a cependant été établi par les calculs théoriques, il serait souhaitable que ceux-ci soient repris.

Les anomalies observées par différents auteurs sont expliquées en considérant que les ions négatifs possèdent des niveaux de rotation discrets, caractérisés par le nombre quantique N_r. Cette interprétation est fortement étayée par l'observation de structures multiples dont les énergies correspondent aux termes du spectre d'un rotateur rigide.

Ces structures sont donc la première observation de niveaux rotationnels séparés d'un ion négatif. Bien qu'une telle suggestion ait déjà été faite pour interpréter le spectre de O_2^- (LINDER et SCHMIDT 1971) leur résolution en rendait impossible une observation directe.

Ces structures apparaissant en général doubles, nous avons été conduit à établir des règles desélection pour le nombre quantique N_r en tenant compte des symétries électroniques. Réciproquement, l'observation des N_r possibles permet d'établir ou de confirmer les symétries des ions négatifs moléculaires observés.

Ceci nous a conduit à simplifier le spectre proposé

de H_2^- et de confirmer les symétries proposées des états électroniques que nous avons retenus.

L'application de ces règles de sélection est directement généralisable aux autres molécules diatomiques homonucléaires et permet de déterminer les symétries électroniques des ions négatifs formés. Une telle méthode nous affranchit donc de la connaissance de la corrélation angulaire entre électrons diffusés et symétrie, théorie qui d'une part n'est toujours pas établie pour les très grandes durées de vie de l'ion négatif et d'autre part n'est utilisable que lorsque le processus est purement résonnant.

APPENDICE I

Calcul de $\int D^{J_1 *}_{m_1 m'_1}(\alpha\beta\gamma)\, D^{J_2}_{m_2 m'_2}(\alpha\beta\gamma)\, d\Omega$

Les matrices $D^{J_1}(\alpha\beta\gamma)$ et $D^{J_2}(\alpha\beta\gamma)$ sont des représentations irréductibles du même opérateur de rotation $R(\alpha\beta\gamma)$, l'une dans l'espace de base $|j_1 m_1>$ l'autre dans l'espace $|j_2 m_2>$. Cherchons sa représentation dans l'espace produit tensoriel $|JM>$

On a

$$|j_1 j_2 J M> = \sum_{m_1 m_2} <j_1 j_2 m_1 m_2 | JM> | j_1 j_2 m_1 m_2> \; ; \; M = m_1 + m_2$$

En utilisant la propriété d'orthogonalité des coefficients de Clebsch-Gordan $<j_1 j_2 m_1 m_2 | JM>$

$$|j_1 j_2 m_1 m_2> = \sum_J <j_1 j_2 m_1 m_2 | JM> |JM> \; ; \; M = m_1 + m_2$$

En omettant l'ensemble des angles d'Euler par souci de simplification :

$$D^{j_1 *}_{m_1 m'_1} D^{j_2}_{m_2 m'_2} = (-)^{m_1 - m'_1} D^{j_1}_{-m_1 - m'_1} D^{j_2}_{m_2 m'_2}$$

$$D^{j_1 *}_{m_1 m'_1} D^{j_2}_{m_2 m'_2} = (-)^{m_1 - m'_1} \sum_J <j_1 j_2 -m_1 m_2 | JM> D^{J}_{MM'} <j_1 j_2 -m'_1 m'_2 | JM'>$$

avec $M = m_2 - m_1$ et $M' = m'_2 - m'_1$

$$\int D^{J_1 *}_{m_1 m'_1} D^{J_2}_{m_2 m'_2} d\Omega = (-)^{m_1 - m'_1} \sum_J <j_1 j_2 -m_1 m_2 | JM> <j_1 j_2 -m'_1 m'_2 | JM'> \int D^{J}_{MM'}(\alpha\beta\gamma) d\Omega$$

mais

$$\int D^{J}_{MM'}(\alpha\beta\gamma) \sin\beta \, d\beta \, d\alpha \, d\gamma = \int_{-\pi}^{\pi} e^{-iM\gamma} d\gamma \int_0^{2\pi} e^{-iM'\alpha} d\alpha \int_0^{\pi} r^{J}_{MM'}(\alpha\beta\gamma) d\Omega$$

L'intégrale sur γ est non nulle si et seulement si $M = 0$, soit $m_1 = m_2$, et l'intégrale sur α est non nulle si et seulement si $M' = 0$ soit $m'_1 = m'_2$.

Dans ce cas chacune d'elles est égale à 2π

Il reste alors à calculer l'intégrale

$$\int_0^{\pi} r_{00}^{J}(\beta) \sin\beta \, d\beta = \int_0^{\pi} P_J(\cos\beta) \sin\beta \, d\beta$$

Calculons la pour $J = 0$, car $P_0(\cos\beta) = 1$

$$\int_0^{\pi} P_0(\cos\beta) \sin\beta \, d\beta = \int_0^{\pi} \sin\beta \, d\beta = 2$$

Les polynômes de Legendre étant orthogonaux

$$\int_0^{\pi} P_j(\cos\beta) \, P_k(\cos\beta) \sin\beta \, d\beta = \frac{2}{2j+1} \delta_{jk}$$

on obtient

$$\int_0^{\pi} r_{00}^{J}(\beta) \sin\beta \, d\beta = 2 \, \delta_{J0}$$

D'où

$$\int D^{j_1 *}_{m_1 m_1'}(\alpha\beta\gamma) \, D^{j_2}_{m_2 m_2'}(\alpha\beta\gamma) \, d\Omega = 8\pi^2 (-)^{m_1 - m_1'} \langle j_1 j_2 - m_1 m_2 | 00 \rangle \langle j_1 j_2 - m_1' m_2' | 00 \rangle \, \delta_{m_1 m_2} \, \delta_{m_1' m_2'}$$

Mais d'après les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan

$$\int D^{j_1 *}_{m_1 m_1'} D^{j_2}_{m_2 m_2'} \, d\Omega = (-)^{m_1 - m_1' + j_1 - m_1 + j_1 - m_1'} \frac{8\pi^2}{2j_1 + 1} \, \delta_{m_1 m_2} \, \delta_{m_1' m_2'} \, \delta_{j_1 j_2}$$

$$\boxed{\int D^{j_1 *}_{m_1 m_1'}(\alpha\beta\gamma) \, D^{j_2}_{m_2 m_2'}(\alpha\beta\gamma) \, d\Omega = \frac{8\pi^2}{2j_1 + 1} \, \delta_{m_1 m_2} \, \delta_{m_1' m_2'} \, \delta_{j_1 j_2}}$$

A P P E N D I C E II

La relation établie dans cet appendice relie la bande passante des monochromateurs γ_A et γ_s aux largeurs à mi-hauteur des structures observées soit dans les spectres de raies soit dans les fonctions d'excitation. On suppose qu'il n'y a aucune relaxation qui survient au cours des accélérations et des décélérations des électrons, c'est à dire que les fonctions de distribution des électrons en énergie sont seulement translatées quand leur énergie est modifiée et que le même profil est conservé.

On néglige également l'élargissement dû à l'agitation thermique de la cible (cf Appendice III).

Soient $P_s(E)$ et $P_A(E)$ les probabilités qu'un électron d'énergie E traverse respectivement le sélecteur et l'analyseur.

Le courant I_s produit par le sélecteur est proportionnel à l'intégrale suivante

$$I_s \propto \int_0^\infty f(E)\, P_s(E)\, dE$$

ou $f(E)$ est la fonction de distribution de la source d'électrons, que nous considérerons "blanche", c'est-à-dire que $f(E)$ ne dépend pratiquement pas de l'énergie dans la zone utile d'intégration.

Le signal I détécté après la traversée des deux monochromateurs est proportionnel à

$$I \propto \int_0^\infty \sigma(E)\, P_s(E)\, P_A(E)\, dE$$

où $\sigma(E)$ est la section efficace différentielle du phénomène observé.

Si les distributions sont supposées de forme gaussienne avec des facteurs de normalisation N_s et N_A, on a

$$I = N_s N_A \int_0^\infty \sigma(E)\, \exp-\left(\frac{E-E_s}{\Gamma_s}\right)^2 \exp-\left(\frac{E-E_A}{\Gamma_A}\right)^2 dE$$

où E_s et E_A sont respectivement les énergies d'accord des deux monochromateurs, et Γ_s et Γ_A sont reliées

aux largeurs à mi-hauteur γ_S et γ_A par la relation

$$\gamma_i = 2\sqrt{\text{Log } 2}\ \Gamma_i = 1{,}67\ \Gamma_i \quad , \quad i = A, S$$

On peut alors mettre l'expression ci-dessus sous la forme

$$\bar{I} = N_S N_A \exp - \frac{(E_A - E_S)^2}{\Gamma_A^2 + \Gamma_S^2} \int_0^\infty \sigma(E) \exp - \left(\frac{E - E_M}{\Gamma_R}\right)^2 dE$$

où $E_R = \dfrac{\Gamma_A^2 E_S + \Gamma_S^2 E_A}{\Gamma_A^2 + \Gamma_S^2}$ et $\Gamma_R = \dfrac{\Gamma_S \Gamma_A}{\sqrt{\Gamma_S^2 + \Gamma_A^2}}$

Dans le cas d'un spectre de perte d'énergie E_S reste constant et E_A varie, et dans celui d'un spectre à énergie résiduelle fixée E_S varie alors que E_A reste constant. On peut supposer que $\sigma(E)$ reste constant sur une zone de $2\Gamma_R$ et le poser égal à $\bar{\sigma}$. Si de plus E_M est assez éloigné de 0, l'intégration donne :

$$\bar{I} = N_S N_A \bar{\sigma} \sqrt{\pi} \exp - \frac{(E_A - E_S)^2}{\Gamma_A^2 + \Gamma_S^2}$$

Un pic de forme gaussienne est alors observé avec Γ_P donné par

$$\Gamma_P^2 = \Gamma_A^2 + \Gamma_S^2$$

Soit γ_P la largeur à mi gauteur du pic observé, elle est reliée à Γ_P par

$$\gamma_P = 1{,}67\ \Gamma_P$$

et par conséquent aux largeurs à mi hauteur γ_S et γ_A par

$$\gamma_P^2 = \gamma_A^2 + \gamma_S^2$$

Dans le cas où $\gamma_A = \gamma_S = \gamma$ on a $\gamma_P = \sqrt{2}\,\gamma$

C'est à dire qu'en analysant un phénomène d'une certaine largeur avec un appareil imparfait on observe une structure plus large. Remarquons toutefois que si $\gamma_A < 2\gamma_S$ alors

$$\gamma_P = \gamma_S \sqrt{\left(1 + \frac{\gamma_A^2}{\gamma_S^2}\right)} \simeq \gamma_S \left(1 + \frac{1}{2}\frac{\gamma_A^2}{\gamma_S^2}\right) \simeq \gamma_S$$

Dans le cas d'une fonction d'excitation la largeur de la structure observée dépend de la variation de la section efficace $\sigma(E)$.

Si une structure dans $\sigma(E)$ est très fine, elle peut être représentée par une distribution de Dirac, soit $\sigma(E) = \delta(E - E_R)$ où E_R est la position en énergie de la structure.

Comme la différence $E_S - E_A$ reste constante et que seul E_M varie.

On a donc

$$\bar{I} = N_S N_A \exp - \frac{(E_A - E_S)^2}{\Gamma_A^2 + \Gamma_S^2} \int_0^\infty \delta(E - E_R) \exp - \left(\frac{E - E_M}{\Gamma_R}\right)^2 dE$$

$$= N_S N_A \exp - \frac{(E_A - E_S)^2}{\Gamma_A^2 + \Gamma_S^2} \exp - \left(\frac{E_R - E_M}{\Gamma_R}\right)^2$$

Un profil gaussien est alors observé avec une largeur à mi-hauteur γ_E donnée par $\gamma_E = 2\sqrt{\log 2}\ \Gamma_R = \dfrac{\gamma_S\ \gamma_A}{\sqrt{\gamma_S^2 + \gamma_A^2}}$

Si $\gamma_S = \gamma_A = \gamma$ alors $\gamma_E = \gamma/\sqrt{2}$

La structure apparaît plus étroite que la bande passante de l'un quelconque des monochromateurs. Toutefois si $\gamma_A < 2\,\gamma_S$ alors

$$\gamma_E = \frac{\gamma_S\ \gamma_A}{\gamma_S\sqrt{1 + \dfrac{\gamma_A^2}{\gamma_S^2}}} \approx \frac{\gamma_A}{1 + \frac{1}{2}\dfrac{\gamma_A^2}{\gamma_S^2}} \approx \gamma_A :$$

c'est à dire de l'ordre de la meilleure des deux résolutions.

Le cas d'une structure due à une résonance dans σ (E) avec un profil de Lorentz a été étudié par Comer et Read (72)

A P P E N D I C E III

La variation de l'énergie de l'électron diffusé observée dans le système du laboratoire est obtenue en utilisant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Les lettres majuscules caractérisent les grandeurs prises dans le système du centre de masse et les minuscules celles prises dans le système du laboratoire.

La conservation de l'énergie donne

$$(1)\quad \tfrac{1}{2} m_1 V_1^2 + \tfrac{1}{2} m_2 V_2^2 = E_n + \tfrac{1}{2} m_1 V_1'^2 + \tfrac{1}{2} m_2 V_2'^2$$

où

- les indices 1 et 2 repèrent respectivement l'électron et la cible
- les primes indiquent l'état final
- E_n est le changement d'énergie interne de l'atome.

La conservation de la quantité de mouvement donne

$$\vec{V}_2 = -\frac{m_1}{m_2}\vec{V}_1 \qquad \text{et} \qquad \vec{V}_2' = -\frac{m_1}{m_2}\vec{V}_1'$$

ce qui, substitué dans l'équation (1), donne

$$V_1'^2 - V_1^2 = -\frac{2\mu}{m_1^2} E_n \qquad \text{avec} \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

La variation d'énergie ΔE dans le laboratoire est

$$\Delta E = \tfrac{1}{2} m_1 \left(v_1'^2 - v_1^2\right) = \tfrac{1}{2} m_1 \left(|\vec{V}_1' + \vec{v}_M|^2 - |\vec{V}_1 + \vec{v}_M|^2 \right)$$

Donc en posant

$$\Delta\vec{v} = \vec{v}_1' - \vec{v}_1 = \vec{V}_1' - \vec{V}_1$$

On obtient la formule suivante

$$\Delta E = m_1 \, \Delta\vec{v} \cdot \vec{v}_M - \frac{\mu}{m_1} E_n$$

soit encore sous une forme équivalente

$$\Delta E = -E_n - \frac{m_1}{m_2}\left(\tfrac{1}{2} m_1 |\Delta\vec{v}|^2\right) + m_1 \Delta\vec{v} \cdot \vec{v}_2$$

R E F E R E N C E S

ABRAM R.A. et HERZENBERG A., Chem. Phys. Lett. 3, 187, 1969

ALTMANN S.L. et BRADLEY C.J. Phil.trans. R. Soc. A 255,199,1962

ANDRICK D. et READ F.H. J. Phys. B, 4, 389, 1971.

BARDSLEY J.N., HERZENBERG A., et MANDL, F. Proc. Phys.Soc. Lond. 89, 321, 1966.

BEDERSON B., et KIEFFER L.J., Rev. Mod. Phys. 43, 601,1971.

BREIG E.L. et LIN C.C.., J. Chem. Phys., 43, 3839,1965

BRION,C.E. et THOMAS C.E., Int.J. Mass.Spectry.Ion.Phys.1, 25,1968

BURKE P.G., SCHEY M.M. et SMITH K., Phys. Rev. 129,1258,1963

BURKE P.G., COOPER J.W. et ORMONDE S., Phys. Rev. 183, 245, 1969.

CHANG E.S., et TEMKIN A., Phys. Rev. Lett. 23, 399, 1969.

COMER J., et READ F.H., J. Phys. B., 4, 368, 1971.

DIEKE G.H., J. Mol. spec., 2, 494, 1958.

EHRHARDT H. et WILLMANN K., Z. Phys. 203, 1, 1967.

EHRHARDT H. et LINDER E., Phys. Rev. Lett., 21, 419, 1968.

EHRHARDT H., LANGHANS L., et LINDER F., Z. Phys. 214, 179, 1968.

EHRHARDT H., HESSELBACHER K.H., JUNG K., et WILLMANN K., J. Phys. B., 5, 1559, 1972.

HUGHES A.L. et ROJANSKI V., Phys. Rev. 34, 284, 1929.

IM HOFF R.E., et READ F.H., J. Phys. B., 4, 450, 1971.

KAPUR P.L. et PEIERLS R.E., Proc. Roy. Soc., A166, 277, 1938.

KOURI D.J., SAMS W.N. et FROMMHOLD L., Phys. Rev., 184, 252, 1969.

KUYATT C.E., MIELCZAREK S.R. et SIMPSON J.A., Phys. Rev. Lett., 12, 293, 1964.

KUYATT C.E., SIMPSON J.A., et MIELCZAREK S.R. J. Chem. Phys., 44 437, 1966.

LEHMANN J-C., Introduction à la spectroscopie moléculaire Cours de l'E.N.S. Paris 1971.

LINDER F. Thèse 1969.

LINDER F. et SCHMIDT H.,Z. Nat. Forsch. 26 A, 1603, 1971.

LINDER F. et SCHMIDT H.,Z. Nat. Forsch. 26 A, 1617, 1971.

MAZEAU J. Thèse Université Paris VI 1973.

MENENDEZ M.G. et HOLT H.K., J. Chem. Phys., 56, 2743, 1966.

MESSIAH A. Mécanique Quantique DUNOD.

NESBET R.K. et OBEROI R.S., Phys. Rev. A6, 1855, 1972.

NICOLADES C.A., Phys. Rev. 6, 2078, 1971.

PERESSE J., GELEBART F. et LENADAN A. C.R. à Acad. Sc. Paris, 13, 255, 1972.

RAITH W. et LAND J.E., Third Intern. Conf. of Atom. Phys., BOULDER 1972.

RAMSAUER E., Ann. Phys. Lpz. 64, 513, 1921.

RAPP D., SHARP T.E. et BRIGLIA D.D., Phys. Rev. Lett. 14, 533, 1965.

RAPP D. et BRIGLIA DD., J. Chem. Phys. 43, 1480, 1965.

READ F.H., J. Phys. B. 2, 893, 1968.

READ F.H., J. Sc. Ins., 3, 127, 1970.

READ F.H. et ANDRICK D., J. Phys. B., 4, 911, 1971.

ROSE M.E., Elementar theory of angular momentum, John Wiley and Sons

SANCHE L. et SCHULZ G.J., Phys. Rev., A6, 69, 1972.

SCHONLAND D.S., La symétrie moléculaire, Gauthier-Villars.

SCHULZ G.J., Phys. Rev., 113, 816, 1959.

SCHULZ G.J., Phys. Rev., 136, A650, 1964.

SCHULZ G.J., Rev. Mod. Phys., 45, 423, 1973.

SHARP T.E., Rapport Interne LMSC 5-10-69-9. Lockheed, Palo Alto Research Lab.

STAMATOVIC A., SCHULZ G.J., Rev. Sci. Ins. 41, 423, 1970.

TAKAYANAGI K. et GELTMAN S., Phys. Rev. 138, A 1003, 1965.

TAKAYANAGI K. et ITIKAWA Y., Ad. At. Mol. Phys. 6, 105, 1970.

WEINGARTSHOFER A., EHRHARDT J., HERMANN V. et LINDER F., Phys. Rev. A2, 294, 1970.

WONG S.F., et SCHULZ G.J., Phys. Rev. Lett., 32, 1089, 1974.